6997 N 8

Lane Medical Library

189

ÜBER DIE MONOSULFOSÄUREN DES α-NITRONAPHTALINS UND IHRE DERIVATE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG

DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE,

WELCHE MIT

GENEHMIGUNG DER HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

VEREINIGTEN FRIEDRICHS-UNIVERSITÄT

HALLE-WITTENBERG.

AM FREITAG, DEN 9. DECEMBER 1892

VORMITTAGS 11 UHR

ZUGLEICH MIT DEN ANGEHÄNGTEN THESEN

ÖFFENTLICH VERTEIDIGEN WIRD

CARL SÜVERN

AUS HALLE A. S.

OPPONENTEN:

HERR DR. PHIL. WALTER LIPPERT.

HERR CAND. AGR. VOLLRATH ROTH.

HALLE A. S.

HOFBUCHDRUCKEREI VON C. A. KAEMMERER & CO.

1892.

DEM ANDENKEN SEINES VATERS

IN DANKBARKEIT

GEWIDMET

VOM

VERFASSER.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

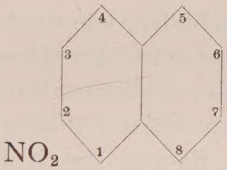
https://archive.org/details/IA40153703_0075

Inhalt.

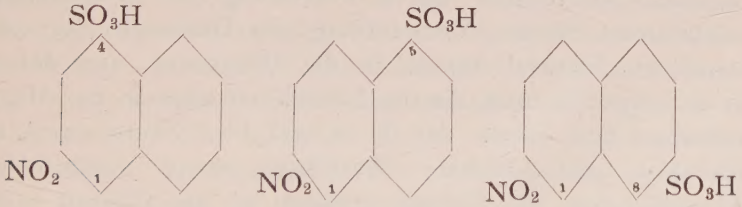
I. Einleitung . . . . . S. 7
II. Darstellung der Naphtalinsulfosäurechloride . „ 11
III. Nitrierung der Sulfosäurechloride . . . . „ 12
IV. Scheidung der isomeren Nitroprodukte . . „ 14
V. Nitronaphtalinsulfosäuren . . . . . „ 16
A. α-Sulfosäuren des α-Nitronaphtalins . . „ 16
1. 1-Nitronaphtalin -8-sulfosäure . . . „ 16
2. 1-Nitronaphtalin -5-sulfosäure . . . „ 24
3. 1-Nitronaphtalin -4-sulfosäure . . . „ 27
B. β-Sulfosäuren des α-Nitronaphtalins . . „ 28
4. 1-Nitronaphtalin -6-sulfosäure . . . „ 28
5. 1-Nitronaphtalin -7-sulfosäure . . . „ 29
VI. Amidonaphtalinsulfosäuren . . . . . „ 30
A. α-Sulfosäuren des α-Naphtylamins . . „ 30
1. 1-Naphtylamin -8-sulfosäure . . . „ 30
2. 1-Naphtylamin -5-sulfosäure . . . „ 31
3. 1-Naphtylamin -4-sulfosäure . . . „ 33
B. β-Sulfosäuren des α-Naphtylamins . . „ 33
4. 1-Naphtylamin -6-sulfosäure . . . „ 33
5. 1-Naphtylamin -7-sulfosäure . . . „ 40
6. 1-Naphtylamin -2-sulfosäure . . . „ 40
VII. Anhang . . . . . „ 42
I. 1-Nitrosonaphtalin -8-sulfosäure . . . „ 42
II. Verbindungen der Naphtalinsulfosäuren mit organischen Basen . . . . . „ 46.

I. Einleitung.

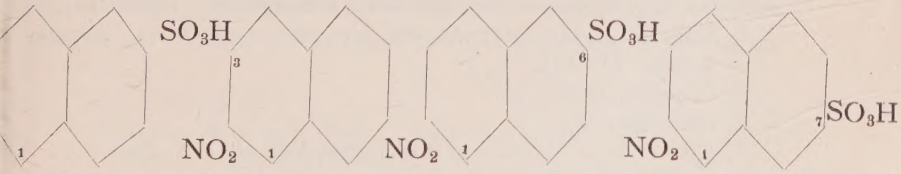
Vom α-Nitronaphtalin



leiten sich der Theorie nach 3 α-Sulfosäuren:



und 4 β-Sulfosäuren



ab. Am längsten bekannt ist von allen die 1—5 Säure,

welche Laurent 1850 entdeckte und Cleve[1]) genauer beschrieb. Letzterer gewann die Säure sowohl aus α-Nitronaphtalin und Schwefelsäure als auch durch Nitrierung von α-naphtalinsulfosaurem Blei. Cleve eröffnete mit dieser Arbeit eine Reihe eingehender Untersuchungen, welche fast das einzige Material für die Kenntnis der α-Nitronaphtalinsulfosäuren sind. Zunächst stellte er die 1 Nitronaphtalin-6-sulfosäure dar durch Nitrierung von β-naphtalinsulfosaurem Blei,[2]) und Gewinnung des in Wasser sehr schwer löslichen Barytsalzes. Palmaer[3]) erhielt dieselbe Säure in geringer Menge durch Einwirkung von Schwefelsäure auf α-Nitronapthalin bei 100°. Beide Chemiker wiesen nach, dass bei diesem Processe neben der 1—6 sich noch andere Nitrosäuren bilden, von denen Cleve[4]) zunächst die 1—7 Verbindung isolierte. Er schied sie von der 1 - 6 Säure durch ihr leichter lösliches Barytsalz, aus dem er ein in Schwefelkohlenstoff unlösliches Chlorid gewann; Palmaer trennte beide Säuren durch die Chloride, die er mit Schwefelkohlenstoff behandelte.

Ferner gelang Cleve[5]) die Darstellung der 1-Nitronaphtalin-3-sulfosäure durch Nitrierung von β-naphtalinsulfosaurem Natron, Verwandlung des Gemenges der entstandenen Nitrosulfosäuren in die Barytsalze, von denen er diejenige Fraction, die der Löslichkeit nach in der Mitte zwischen den Salzen der 1 - 6 und 1—7 Säure stand, in Kalisalze und Chloride überführte; durch wiederholte Krystallisation aus Eisessig gewann er das Chlorid einer neuen, der 1—3 Säure. Cleve's letzte Arbeit über Nitro-

---

[1]) Öfversigt af Kongl. Vetenskaps-Akad. Forhandlinger. 1875. 9. pag. 13. Vollständige Litteratur - Angabe über die 1—5 Säure: Erdmann: Annalen 247. 311.

[2]) Öfversigt, 1876. 7. 47.

[3]) ibid. 1887. 733.

[4]) ibid. 1878. 2. 31. Berichte d. deutsch. chem. Ges. 21. 3260. Berichte 19. 2179.

[5]) Öfversigt, 1886. 205.

naphtalinsulfosäuren behandelt die Darstellung von 1-Nitronaphtalin-4-sulfosäure;[1]) er nitrierte α-naphtalinsulfosaures Natron, verwandelte das Reactionsprodukt in die Kalksalze, von denen das schwer lösliche 1—5 Salz ausgeschieden wurde. Aus den Mutterlaugen setzte er mit Schwefelsäure die Säuren in Freiheit und schied so die 1—5 Säure, die in Schwefelsäure unlöslich ist, vollständig ab. Alsdann verwandelte er in die Kalisalze, unterwarf sie der fractionierten Krystallisation und erhielt durch Behandlung der leicht löslichen Fractionen mit Phosphorpentachlorid und mehrmalige Krystallisation aus Benzol und Petrolaether das Chlorid dieser neuen 1—4 Säure.

Gänzlich unbekannt von den 7 der Theorie nach möglichen α-Nitronaphtalinmonosulfosäuren ist noch die 1—2 Verbindung; über die entsprechende Amidosäure siehe S. 47.

Bisher unbekannt war die 1—8 Nitrosäure. Zwar weiss man, dass diese Säure, entgegen den anfänglichen Angaben Cleves,[2]) bei der Nitrierung von α-Naphtalinsulfosäure neben der 1—5 Säure entsteht, seit es Mensching[3]) gelungen ist, durch Reduction des rohen Nitroproduktes die durch ihr schwer lösliches Natronsalz leicht abscheidbare Amidosäure zu erhalten, eine Methode, welche noch heute das Ausgangsmaterial für die technisch wichtigen 1—8 Verbindungen des Naphtalins liefert. Aber die Nitrosäuren von einander zu trennen, ist Cleve nicht gelungen, da die 1—8 Verbindung sehr leicht lösliche Salze liefert, die sich nur schwer von den nebenbei auftretenden Producten trennen lassen. Zwar scheint er einmal nach sehr umständlichen Arbeiten etwas Kalisalz dieser Säure in Händen gehabt zu haben,[4]) für das er jedoch keine analytischen

[1]) ibid. 1889. 9. 537.
[2]) Öfversigt 1875. 9. p. 13 ff.
[3]) Deutsches Reichs-Patent 40571.
[4]) Öfoersigt 1889. 9. p. 539 ff.

Daten angiebt. Als er aus diesem Salze das Chlorid herstellen wollte, um daraus weitere Anhaltspunkte für die Konstitution und Eigenschaften dieser Säure zu gewinnen, reagierte das Salz so heftig mit Phosphorpentachlorid, dass er nicht das erwartete Chlorid der 1—8 Nitrosäure, sondern einer neuen, der 1—8 Chlorsulfosäure erhielt.

Um zur 1-Nitronaphtalin-8-sulfosäure zu gelangen, musste also ein Weg eingeschlagen werden, der direkt das Chlorid der gesuchten Säure lieferte. In der That lassen sich die Chloride der beiden Naphtalinsulfosäuren bei einiger Vorsicht mit Leichtigkeit nitrieren, ohne dass Verseifung eintritt, und man gelangt so sowohl sei α- als bei β-Naphtalinsulfosäurechlorid zu je zwei Nitrochloriden, welche sich auf dem von Palmaer zuerst eingeschlagenem Wege, Extraction mit Schwefelkohlenstoff, von einander scheiden lassen. Während nämlich bei der Extraction des Nitroproductes aus β-Naphtalinsulfosäurechlorid das Chlorid der 1—6 Säure (β-Säure von Cleve) in Lösung geht, das der 1—7 Säure (Cleve's ϑ-Säure) zurückbleibt, geht von den α-Nitrosulfochloriden das der 1-5 Säure in den Schwefelkohlenstoff und der Rückstand besteht aus fast reinem 1—8 Chlorid, welches das Ausgangsmaterial für die Darstellung der 1-Nitronaphtalin-8-sulfosäure und ihrer Derivate bildete.

1—4 und 1—3 Säure liessen sich bei diesen Versuchen nicht nachweisen; beide Säuren entstehen nur in ganz geringer Menge; haben doch auch Armstrong und Wynne, welche die Cleve'schen Versuche zur Darstellung der 1—3 Säure wiederholt haben, letztere Verbindung nicht auffinden können[1]).

[1]) Abstr. Proc. Chem. Soc. 62. 17—19.
Berichte d. deutsch. chem. Ges. 24. Referat 154.

II. Darstellung der Naphtalinsulfosäurechloride.

Die Chloride der α- und β-Naphtalinsulfosäure sind von Maikopar[1]) zuerst dargestellt und von Kimberly[2]) und Schertel[3]) genauer untersucht worden. Die Vorschriften genannter Forscher wurden bei der zu beschreibenden Darstellung im Grossen mit einigen kleinen Modifikationen beibehalten:

Ein starkwandiger Rundkolben mit kurzem Halse von reichlich 5 Liter Inhalt wird mit 2 Kilo grobgepulvertem Phosphorpentachlorid beschickt und dann unter starkem Umschütteln in kleinen Portionen 2 Kilo bei 150° getrocknetes[4]) naphtalinsulfosaures Natron noch warm eingetragen. Der Kolbeninhalt erwärmt sich stark, wird flüssig und in Zeit von 1½ Stunde kann die ganze Menge des Salzes eingetragen sein, ohne dass eine zu bedeutende Temperaturerhöhung das Abdestillieren des entstandenen Phosphoroxychlorides zur Folge hätte. Nachdem alles Natronsalz eingetragen ist, erwärmt man noch kurze Zeit auf dem Wasserbade unter Umschütteln, bis der Kolbeninhalt vollkommen homogen geworden ist, dann destilliert man unter vermindertem Druck aus einem Chlorcalciumbade bei 110° das Phosphoroxychlorid ab. Bei einem Minderdruck von 500 mm Quecksilbersäule sind in 3—4 Stunden 1100 gr Phosphoroxychlorid, d. h. 75% der der Theorie nach gebildeten Menge abdestilliert. Sobald die Destillation aufhört, nimmt man den Kolben aus dem Bade, giesst den dünnflüssigen Inhalt in eine Porzellanschale und

---

[1]) Zeitschrift für Chemie: 1869. p. 711.

[2]) Annalen: 114. p. 129.

[3]) Annalen: 132. p. 91.

[4]) Da die Natronsalze der α- und β-Naphtalinsulfosäure sehr beständig sind, wurde das Trocknen der Salze auf freier Flamme in Nickelschalen vorgenommen und unter Umrühren mit einem Thermometer darauf geachtet, dass die Temperatur auf ca. 150° blieb.

lässt unter Umrühren erkalten. Das Chlorid erstarrt zu einer festen krystallinischen Masse, die fein zerrieben mit Wasser unter guter Kühlung behandelt, abgesaugt, ausgepresst und in Porzellankellen im Wasserbade geschmolzen wird. Hierbei sammelt sich noch vorhandenes Wasser an der Oberfläche an und kann leicht entfernt werden. Beim Erkalten erstarrt das Chlorid zu einer sehr festen Masse, die nach dem Zerreiben im Vacuum zwischen Schwefelsäure getrocknet wird. Das trockene Chlorid löst man in seinem halben Gewicht Benzol und versetzt die filtrierte Lösung noch warm mit dem vierfachen Volumen Petroläther. Um das Chlorid in möglichst feiner Verteilung, der zum Nitrieren am besten geeigneten Form zu erhalten, stört man die Krystallisation durch starkes Umrühren. Das Chlorid scheidet sich klein krystallinisch aus, wird abgesaugt, durch Pressen von anhaftender Mutterlauge befreit und auf Thontellern getrocknet. Wir erhielten so aus 2 Kilo α-naphtalinsulfosaurem Natron 1200 gr reines α-Naphtalinsulfosäurechlorid (d. h. 61% der theoretischen Ausbeute) als weissliche Krystallmasse vom Schmelzpunkt 67°. Beim β-Chlorid erhielten wir aus 2 Kilo Natronsalz 1440 gr reines Chlorid (d. h. 73% der Theorie) in feinen glänzenden Plättchen vom Schmelzpunkt 76°. Beide Chloride sind unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Petroläther, löslich in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, die β-Verbindung schwerer als das α-Chlorid.

III. Nitrierung des α-Naphtalinsulfosäurechlorids.

Während die Nitrierung des β-Naphtalinsulfosäurechlorids sehr glatt verläuft, macht die Nitrierung des α-Chlorids mehr Schwierigkeiten. Das Nitroprodukt fällt mit Wasser leicht schmierig aus und lässt sich dann nur

unbequem weiter verarbeiten. Wenn man stets unter guter Kühlung arbeitet, erzielt man einen glatten Verlauf der Reaction nach folgender Vorschrift:

In einen gut glasierten Topf aus Steingut von 2 Liter Inhalt, der von Kältemischung umgeben war, und in den als Rührwerk ein durch eine Wasserturbine getriebener Porzellanquirl eintauchte, wurden 600 ccm rote rauchende Salpetersäure vom spezif. Gewicht $1{,}_{475}$ gegeben und bis auf — 5° abgekühlt. Unter fortwährendem Umrühren wurden 200 gr ganz fein zerriebenes α — Naphtalinsulfosäurechlorid in kleinen Portionen im Zeitraum von 30 – 40 Minuten eingetragen. Das Chlorid geht unter Dunkelbraunfärbung der Säure in Lösung und es kann so schnell eingetragen werden, dass die Temperatur bis auf + 3° steigt. In einer halben Stunde ist alles Chlorid eingetragen, man erhält noch einige Zeit unter Umrühren die Flüssigkeit auf niedriger Temperatur, bis nach ungefähr einer Stunde sich das Nitrierungsprodukt krystallinisch abzuscheiden beginnt. Dann giebt man unter starkem Umrühren in ganz dünnem Strahle die Flüssigkeit auf fein gestossenes Eis, wobei der Nitrokörper in hellgelben Flocken ausfällt, die sich bequem auf dem Coliertuch mit kaltem Wasser auswaschen lassen. Nach dem Auswaschen verreibt man noch kurze Zeit das Nitroprodukt mit Sodalösung in einer grossen Reibschale und trocknet nach dem Absaugen und Auswaschen das gelbe, pulverige Produkt im Vacuum über Schwefelsäure. Das Gewicht des erhaltenen Rohproduktes ist etwas höher als das für reines Mononitronaphtalinsulfochlorid sich berechnende; es scheint immer etwas Dinitroprodukt zu enthalten, riecht schwach moschusartig und giebt beim Stehen allmählig etwas salpetrige Säure ab, weshalb man es zweckmässig über Natronkalk aufbewahrt.

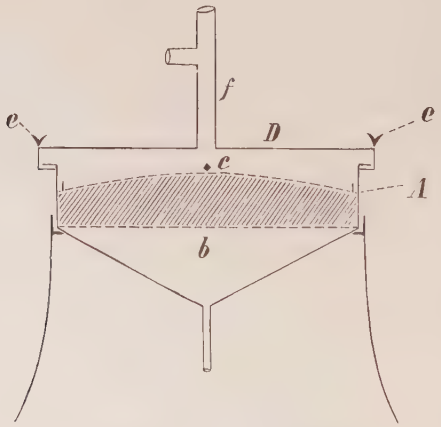
Nitrierung des β-Naphtalinsulfonchlorids.

In 600 ccm rauchende in Kältemischung gut abgekühlte Salpetersäure vom specif. Gewicht $1{,}_{475}$ wurden

unter gutem Umrühren 120 gr fein gepulvertes β-Chlorid innerhalb zehn Minuten eingetragen. Das Chlorid geht unter Dunkelfärbung der Säure in Lösung und bald erstarrt die ganze Masse zu einem Brei weisser Krystalle, die unter Umrühren auf gestossenes Eis gegeben, auf dem Coliertuch mit fliessendem Wasser gewaschen, ausgepresst und im Vacuum getrocknet werden. Das Gewicht des rohen Nitroproduktes betrug 135 gr.

IV. Scheidung der isomeren Nitroprodukte.

Die Behandlung der rohen Nitroprodukte mit Schwefelstoff geschah in dem unten skizzierten kupfernen Extractionsapparat:



Extractionsapparat. Schematisch.

A ist ein kupfernes Gefäss von 16 cm Weite und 5 cm Höhe mit flach conischem Boden, an dessen Spitze sich ein kupfernes Abflussrohr von 6 mm lichter Weite anschliesst. Über dem Boden befindet sich ein Sieb b, mit einem feinen Drahtnetz überzogen, worauf die zu extra-

hierende Substanz gegeben und mit einem etwas gewölbtem Kupfersiebblech c mit aufwärts gebogenem Rande bedeckt wird. Den Deckel des Appasates bildet eine starke Metallscheibe D, die durch vier Klammern e an den überstehenden Rand des Apparates befestigt wird — als Dichtung dienen Pappringe oder dünne Asbestschnuren. In der Mitte des Deckels befindet sich ein kupfernes Rohr f, welches an seinem oberen Ende einen Vorstoss mit langem Kühler aufzunehmen bestimmt ist und seitlich eine Öffnung zur Zuführung der Dämpfe der Extractionsflüssigkeit hat. Der ganze Apparat steht auf einem eisernen Dreifuss. Die zur Extraction dienende Flüssigkeit befindet sich in einem grossen Kolben, der in einem Wasserbade durch Dampfeinleiten geheizt wird und mit einem doppelt durchbohrten Stopfen versehen ist. Durch die eine Bohrung leitet eine Glasröhre die Dämpfe der Extractionsflüssigkeit zum Kühler; durch die zweite Bohrung geht eine zweimal knieförmig gebogene Röhre, die als Abflussrohr an den Extractionsapparat angesetzt wird. Durch Verstellen des Abflussrohres — man setzt es der Beweglichkeit halber aus zwei Stücken zusammen — kann man das Niveau im Apparat beliebig einstellen und so die Extraction discontinuirlich in jeder beliebigen Weise regulieren.

Auf 400 gr Nitroprodukt kamen 700 ccm Schwefelkohlenstoff in Anwendung, bei der α-Verbindung wurde solange extrahiert, bis der Schwefelkohlenstoff farblos ablief, dann wurde das Nitroprodukt an der Luft getrocknet und nochmals kurze Zeit extrahiert. Das Gewicht des Rückstandes betrug 35—40% des Ausgangsmaterials.

Dieser Rückstand ist nun reich an dem bisher unbekannten Chlorid der 1-Nitronaphtalin -8- sulfosäure, welches sich daraus, allerdings unter bedeutenden Verlusten, durch zweimalige Krystallisation aus dem 9fachen Gewicht Chloroform vollkommen rein erhalten lässt. Die Ausbeute an reinem 1--8 Chlorid betrug bei unseren Versuchen 13 -15% des rohen Nitroproduktes; 60--65%

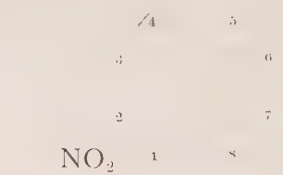
schieden sich als fast reines Chlorid der 1-Nitronaphtalin--5- sulfosäure beim Abkühlen des Schwefelkohlenstoffes aus, der Rest besteht ebenfalls aus 1—5 Chlorid.

Bei den β-Verbindungen erfordert die Extraction bedeutend längere Zeit. Selbst wenn der Schwefelkohlenstoff schon vollkommen farblos abläuft, muss man unter öfterem Wenden des Nitroproduktes die Extraction so lange fortsetzen, bis die Hälfte des Ausgangsmaterials in Lösung gegangen ist, alsdann hat man im Rückstande fast reines Chlorid der 1-Nitronaphtalin -7- sulfosäure das aus Eisessig in starken, wohl ausgebildeten Prismen vom Schmelzpunkt 167° kristallisiert. Aus dem Schwefelkohlenstoff scheidet sich das Chlorid der 1—6 Nitrosäure beim Erkalten fast vollständig in gelben Kristallkrusten ab; der Rest wird nach dem Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs zweckmässig mit der dreifachen Menge Wasser bei 130° aufgeschlossen.

V. Nitronaphtalinsulfosäuren.

A. α-Sulfosäuren des α-Nitronaphtalins.

1. 1-Nitronaphtalin -8- sulfosäure.



Die freie Säure lässt sich aus dem Seite 22 beschriebenen Methylester durch Erhitzen mit der dreifachen Menge Wasser auf 130° gewinnen. Man erhält so eine dunkelgelbe Lösung, aus der nach längerem Stehen in der Kälte Büschel strohgelber glänzender Nadeln auskrystallisieren, die abgesaugt und kurze Zeit auf Thon getrocknet, drei

Molecüle Wasser enthalten. Die wasserhaltige Säure verwittert ziemlich schnell; verliert jedoch alles Krystallwasser nur sehr langsam im Vacuum über Schwefelsäure; bei einer kleinen Probe konnte selbst nach dreiwöchentlichem Stehen im Vacuum ein constantes Gewicht nicht erzielt werden, ein halbes Molecül Krystallwasser werde hartnäckig zurückgehalten.

Beim Erhitzen schmilzt die Säure gegen 98° in ihrem Krystallwasser, verliert bei 100° $1^1/_2$ Molecüle, wird dann wieder fest und zersetzt sich bei längerem Erhitzen auf 115°.

I. $0{,}_{6147}$ gr auf Thon getrockneter Säure verloren im Vacuum über Schwefelsäure $0{,}_{0926}$ gr.

II. $0{,}_{2784}$ gr der getrockneten Probe gaben $0{,}_{0755}$ gr H_2O und $0{,}_{4710}$ gr CO_2.

III. $0{,}_{5279}$ gr zwischen Papier getrockneter Säure verloren bei 100° $0{,}_{0490}$ gr H_2O und

IV. $0{,}_{4398}$ gr auf Thon getrockneter Säure verloren bei 100° $0{,}_{0405}$ gr H_2O.

Berechnet für: $C_{10}H_6NO_2SO_3H+3H_2O=307$		Gefunden:
$2^1/_2H_2O$;	$14{,}_{66}{}^0/_0H_2O$	I. 15, 06
$1^1/_2H_2O$;	$8{,}_{80}{}^0/_0H_3O$	III. $9{,}_{28}$ IV. $9{,}_{21}$

Berechnet für: $C_{10}H_6NO_2SO_3H+^1/_2H_2O$:		Gefunden:
	$3{,}_{05}{}^0/_0H$;	II. $3{,}_{02}{}^0/_0H$;
	$45{,}_{81}{}^0/_0C$;	$46{,}_{14}{}^0/_0C$.

Die Säure ist in Wasser sehr leicht löslich, auch bei Gegenwart von starker Salzsäure oder mässig konzentrierter Schwefelsäure. Ihre Lösung reagiert stark sauer und hat, wie die aller Nitronaphtalinsulfosäuren, einen intensiv bitteren Geschmack. In Alcohol ist die Säure selbst in der Kälte leicht löslich, etwas schwerer in Aether.

Bei der Reduction bildet diese neue Nitrosäure die bekannte 1-Naphtylamin -8- sulfosäure[1]), welche so

[1]) Erdmann: Annalen 247, 318.

ausserordentlich leicht durch Überführung in das charakteristische Naphtsulton (Schmelzpunkt 154°) zu erkennen ist.

Salze der 1-Nitronaphtalin-8-sulfosäure.

Mit Metalloxyden bildet die 1—8 Nitrosäure gut charakterisierte Salze, welche alle in Wasser sehr leicht löslich sind und gut krystallisieren. Ihr Krystallwasser verlieren sie vollständig erst bei sehr hohen Temperaturen.

Kalisalz: $C_{10}H_6NO_2SO_3K + H_2O$ wird durch Neutralisation der Säure mit Kaliumcarbonat erhalten und krystallisiert in langen, feinen, asbestartigen Nadeln. Es ist sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Kalilauge.

$0{,}_{3548}$ gr Substanz (zwischen Filtrierpapier gepresst) verloren bei 250° $0{,}_{0190}$ gr H_2O, zersetzten sich bei 270° und hinterliessen $0{,}_{1004}$ gr K_2SO_4.

Berechnet für: $C_{10}H_6NO_2SO_3K+H_2O=309$		Gefunden:
$H_2O=$	$5{,}_{82}\%$	$5{,}_{36}\%$
$K=$	$12{,}_{62}\%$	$12{,}_{69}\%$

Kalisalz: $C_{10}H_6NO_2SO_3K+2^1/_2H_2O$:

Zwei andere Präparate, welche durch Kochen des Chlorids mit der berechneten Menge Kaliumbicarbonat und Eindampfen der erhaltenen Lösungen in compakten gelben, büschelig vereinigten Blättern erhalten wurden, gaben bei der Analyse folgende Werte:

I. $0{,}_{3759}$ gr lufttrockner Substanz verloren bei 210° $0{,}_{0216}$ gr. H_2O und gaben $0{,}_{0982}$ gr K_2SO_4.

II. $0{,}_{5640}$ gr lufttrocknes Salz verloren bei 210° $0{,}_{0348}$ gr H_2O und hinterliessen $0{,}_{1486}$ gr K_2SO_4.

Berechnet für: $C_{10}H_6NO_2SO_3K+2^1/_2H_2O=336$		Gefunden:	
		I.	II.
$1H_2O$	$5{,}_{36}\%$	$5{,}_{75}\%$	$6{,}_{17}\%$
K	$11{,}_{61}\%$	$11{,}_{71}\%$	$11{,}_{87}\%$.

Es scheint also, dass das Salz in dieser Form mit $2^1/_2$ Mol. H_2O krystallisiert, von denen $1^1/_2$ Mol. erst oberhalb 210° weggehen.

Ammoniaksalz: $C_{10}H_6NO_2SO_3NH_4+2H_2O$:
wird durch Neutralisation der freien Säure mit Ammoniak erhalten und krystallisiert in hellbraunen, rhombischen harten Blättern, die schnell an der Luft verwittern. Leicht löslich in Wasser.

$0,_{1478}$ gr zwischen Papier getrocknetes Salz verloren bei 115^0 $0,_{0504}$ gr H_2O;

$0,_{2568}$ gr bei 120^0 getrocknetes Salz gaben $23,_5$ ccm Stickstoff bei $23,_7^0$ Celsius und $756,_5$ mm Barometerstand.

Berechnet für: $C_{10}H_6NO_2SO_3NH_4+2H_2O=306$		Gefunden:
$H_2O=$	$11,_{76}{}^0/_0$	$11,_{26}{}^0/_0$
Berechnet für; $C_{10}H_6NO_2SO_3NH_4=270$		Gefunden:
$N=$	$10,_{37}{}^0/_0$	$10,_{43}{}^0/_0$.

Bei längerem Erhitzen auf 210^0 verpufft das Salz.

Kalksalz: $(C_{10}H_6NO_2SO_3)_2Ca+4^1/_2H_2O$:
wird durch Kochen des Chlorids mit Kalkwasser und Krystallisieren des Eindampfrückstandes aus absolutem Alcohol in glänzenden, gelben, zu Büscheln vereinigten Blättchen erhalten, die in Wasser auch in der Kälte sehr leicht löslich sind. Aus der alcoholischen Lösung wird das Salz durch Aether in gelben Krystallen gefällt.

I. $0,_{7627}$ gr lufttrocknes Salz verloren bei 130^0 $0,_{0890}$ gr $=11,_{67}{}^0/_0$ H_2O und bei 210^0 noch $0,_{0104}$ $=13,_{03}{}^0/_0H_2O$.

II. $0,_{3789}$ gr lufttrocknes Salz gaben $0,_{0837}$ gr $CaSO_4$.

Berechnet für: $(C_{10}H_6NO_2SO_3)_2Ca+4^1/_2H_2O=625$		Gefunden:
$4H_2O$	$11,_{52}{}^0/_0$	$11,_{67}{}^0/_0$
$4^1/_2H_2O$	$12,_{96}{}^0/_0$	$13,_{03}{}^0/_0$
Ca	$6,_{40}{}^0/_0$	$6,_{49}{}^0/_0$

III. $0,_{3315}$ gr wasserfreies Salz gaben, $0,_{0846}$ gr $CaSO_4=$

Berechnet für: $C_{20}H_{12}N_2O_4S_2O_6Ca=544$:	Gefunden:
$7,_{35}{}^0/_0$ Ca	$7,_{51}{}^0/_0$ Ca.

Barytsalz: $(C_{10}H_6NO_2SO_3)_2Ba+2^1/_2H_2O$:
wird durch Kochen des Chlorids mit Barytwasser und Verdunsten der Lösung in braungelben, aus prismatischen, harten Krystallen bestehenden Krusten erhalten.

0,7255 gr lufttrocknes Salz verloren bei 130° 0,0378 gr = 5,21% bei 210° noch 0,0098 gr = 6,56% H_2O und hinterliesen 0,2489 gr $BaSO_4$.

Berechnet für: $(C_{10}H_6NO_2SO_3)_2Ba+2^1/_2H_2O$=686: Gef.:

$2H_2O$	5,25%	5,21%
$2^1/_2H_2O$	6,56%	6,56%
Ba	19,97%	20,18%

Zinksalz: $(C_{10}H_6NO_2SO_3)_2$ $Zn+9H_2O$

wird erhalten durch Kochen des Chlorids mit Zinkoxyd und langsames Verdunsten der Lösung in grossen, dunkelbraunen zugespitzten Prismen.

0,6155 gr lufttrockenes Salz verloren bei 130° 0,1358 gr =21,04%, bei 210° noch 0,0072 gr = 22,15% H_2O und hinterliessen 0,1458 gr $ZnSO_4$.

0,4175 gr lufttrockner Substanz gaben 0,1561 gr H_2O und 0,4974 gr CO_2.

Berechnet für: $(C_{10}H_6NO_2SO_3)_2Zn+9H_2O$=731; Gefund.:

$8^1/_2$ H_2O	20,93%	21,04%
9 H_2O	22,16%	22,15%
Zn	8,89%	9,12%
H	4,10%	4,16%
C	32,83%	32,50%

Silbersalz: $C_{10}H_6NO_2SO_3Ag$

wird erhalten durch Versetzen einer Lösung des Kalksalzes mit einer Lösung der berechneten Menge Silbernitrat in Wasser. Nach dem Eindampfen krystallisiert das Silbersalz in gelben, zu dichten Büscheln vereinigten, wasserfreien Nadeln, die sich schnell zersetzen und bei der Analyse zu hohen Silbergehalt ergaben. Das in Alcohol leicht lösliche Salz reagiert heftig mit Jodaethyl unter Abscheidung von Jodsilber und Bildung des bei 118° schmelzendes Aethylesters.

1-Nitronaphtalin-8-sulfosäurechlorid:

krystallisiert sehr schön aus dem 9—10fachen Gewicht Chloroform in feinen, geraden, farblosen Prismen, die sich

ohne vorherige Veränderung bei 161° unter Gasentwickelung zersetzen. Es ist schwer löslich in Aether, Petroläther und Schwefelkohlenstoff; in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln löst es sich beim Erwärmen leicht auf.

0,2769 gr gaben 0,0548 gr H_2O und 0,4464 gr CO_2

9,3949 gr gaben (mit Natronhydrat und Salpeter geschmolzen und mit Silbernitrat gefällt) 0,2103 gr AgCl.

Berechnet für: $C_{10}H_6NO_2SO_2Cl$=271,37;		Gefunden:
H =	2,21%	2,20%
C =	44,22%	43,97%
Cl =	13,03%	13,17%

Das Chlorid zersetzt sich nur sehr schwer und unter starker Dunkelfärbung beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohre; es scheint hierbei eine tiefergehende Zersetzung stattzufinden, da aus der Lösung eine krystallinische Abscheidung von freier 1-Nitronaphtalin-8-sulfosäure nicht erzielt werden konnte. Dagegen verseift sich das Chlorid leicht beim Kochen mit Basen in wässriger Lösung.

1-Nitronaphtalin-8-sulfosäureamid:

Übergiesst man das fein zerriebene Chlorid der Nitrosulfosäure mit etwa der zehnfachen Menge alcohol. Ammoniak, so tritt starke Erwärmung ein; das Chlorid geht in Lösung und ein krystallinischer Körper scheidet sich in kurzen Prismen ab. Es empfiehlt sich, die Reaction durch kurzes Kochen zu Ende zu führen, das ausgeschiedene Amid abzusaugen und aus Alcohol umzukrystallisieren. Man erhält es so in Form weisser, seidenglänzender Prismen des monoklinen Systems vom Schmelzpunkt 185°.

0,3461 gr gaben 0,1009 gr H_2O und 0,6306 gr CO_2

0,2631 gr gaben 25,3 ccm Stickstoff bei 21,4°C. u. 760 mm Barometerstand.

Berechnet für: $C_{10}H_6NO_2SO_2 . NH_2$=252;		Gefunden:
H =	3,17%	3,24%
C =	47,62%	47,34%
N =	11,11%	11,11%

Wie alle Sulfamide ist der Körper in Alkalien löslich In kochendem Wasser lösst er sich auch etwas, schwer in Aether, Petroläther, Schwefelkohlenstoff, Benzol. Aus Benzol wird er in glänzenden, genau quadratisch geformten Blättchen erhalten. In Chloroform, Methylalcohol, Aceton und Eisessig ist er leicht löslich, in absolutem Alcohol löst er sich in der Sidehitze im Verhältnis von 22 : 1000, bei 24° im Verhältnis von $3,_4$: 1000, und in 50%igem Alcohol von 20° C. im Verhältnis von $1,_6$: 1000 auf.

1-Nitronaphtalin-8-sulfosäureanilid:

Mit Anilin reagiert das Sulfosäurechlorid sehr energisch. Übergiesst man das fein zerriebene Chlorid mit dem doppelten Gewicht Anilin, so erwärmt sich die Mischung stark, wird dünnflüssig, das Chlorid wird gelöst und beim Erkalten erhält man eine krystallinische Masse, die beim Waschen mit salzsäurehaltigem Wasser pulverig zerfällt. Beim Umkrystallisieren aus absolutem Alcohol, worin es ziemlich schwer löslich ist, erhält man das Anilid in farblosen zu Drusen vereinigten Nadeln vom Schmelzpunkt 173°.

$0,_{5631}$ gr gaben $0,_{1890}$ gr H_2O und $1,_{2030}$ gr CO_2.

Berechnet für: $C_{10}H_6NO_2SO_2.NH.C_6H_5$ = 328; Gefunden:

H =	$3,_{66}$%	$3,_{74}$%
C =	$58,_{53}$%	$58,_{25}$%

Das Anilid der 1 - 8 Nitrosäure ist in Wasser vollkommen unlöslich, schwer löslich in Aether und in Ligroin, in Aethyl- und Methylalcohol sowie in Benzol und in Eisessig löst es sich beim Kochen auf; in der Kälte wird es von Chloroform, Aceton und Schwefelkohlenstoff gelösst.

1-Nitronaphtalin-8-sulfosäuremethylester:

Cleve hat die Ester der von ihm beschriebenen Nitronaphtalinsulfosäuren durch Einwirkung von überschüssigem Jodaethyl auf die Silbersalze der betreffenden Säuren dargestellt. Die Ester lassen sich jedoch auch leicht gewinnen, wenn man auf die Chloride der Nitrosulfosäuren mit dem

betreffenden Alcoholat in alcoholischer Lösung einwirkt. Das Verfahren dabei war beispielsweise folgendes:

13 gr fein zerriebenes 1—8Clorid werden mit 90 ccm Methylalcohol, der über gebranntem Marmor entwässert war, etwas erwärmt und zu dem Gemisch eine Lösung von $1{,}_3$ gr metallischem Natrium in 25 ccm Methylalcohol allmählig unter Umschütteln zugegeben. Bei jedem Eintragen findet heftige Reaction statt, die Flüssigkeit gerät ins Sieden, das Chlorid verschwindet und Chlornatrium scheidet sich in fein verteiltem Zustande aus Nach ungefähr fünf Minuten ist alles Alcoholat eingetragen, man erwärmt noch ganz kurz zum Sieden, lässt erkalten und giebt die durch abgeschiedenen Ester schon dickflüssige Masse unter Umrühren in kaltes Wasser, wobei sich der Methylester vollkommen weiss und rein abscheidet. Nach dem Absaugen und Trocknen wird er aus Chloroform und Petroläther umkrystallisiert und in durchsichtigen, schiefen Prismen, die zu Büscheln vereinigt sind, erhalten. Schmelzpunkt 124°. Die Ausbeute bei diesem Verfahren ist quantitativ.

$0{,}_{2724}$ gr gaben $0{,}_{0879}$ gr H_2O und $0{,}_{4915}$ gr CO_2.

Berechnet für: $C_{10}H_6NO_2SO_2.OCH_3$=267; Gefunden:

H=	$3{,}_{37}$%	$3{,}_{59}$%
C=	$49{,}_{44}$%	$49{,}_{20}$%.

Der Ester ist in Methyl- und Aethylalcohol beim Erwärmen löslich und wird aus diesen Lösungen durch Wasser in langen farblosen Nadeln gefällt, in Benzol ist er leicht löslich, etwas schwerer in Chloroform, unlöslich in Petroläther. Gegen Wasser ist er ziemlich beständig und zersetzt sich selbst beim Kochen nur langsam, leicht und vollständig wird er dagegen beim Erhitzen mit der dreifachen Menge Wasser im geschlossenen Rohre auf 130° verseift.

1-Nitronaphtalin-8-sulfosäureaethylester:

wurde wie der Methylester aus dem Sulfonchlorid und Natriumaethylat in alcoholischer Lösung erhalten. Aus

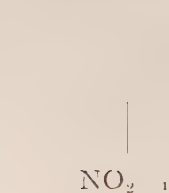
Chloroform, worin er sich leichter löst als der Methylester, wird er durch Petroläther in farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 118° gefällt, die sich am Licht allmählig braun färben.

0,2971 gr gaben (mit Kupferoxyd gemischt und im offenen Rohr mit Bleichromat verbrannt) 0,1113 gr H_2O und 0,5565 gr CO_2.

Berechnet für: $C_{10}H_6NO_2SO_2 . OC_2H_5$=281: Gefunden:

H=	3,91%	4,16%
C=	51,25%	51,10%.

2. 1-Nitronaphtalin-5-sulfosäure:



Man erhält die 1-Nitronaphtalin-5-sulfosäure durch Aufschliessung des Chlorids mit der dreifachen Menge Wasser bei 130° und Fällen mit dem halben Volumen Schwefelsäure. Diese ausgefällte Säure krystallisiert man aus wenig Wasser um und erhält sie so in den von Cleve beschriebenen langen, flachen, glänzenden Prismen, leicht löslich in Wasser, aber nicht so leicht wie die 1—8 Nitrosäure, löslich auch in Alcohol, weniger leicht in Aether.

Wasserbestimmung;

0,8122 gr Säure (zwischen Papier getrocknet) verloren bei 110° 0,1790 gr H O.

Berechnet für: $C_{10}H_6NO_2SO_3H+4H_2O$=325: Gefunden:

$22,15 H_2O$	$22,04$%.

Zum Vergleich mit Cleve's Angaben wurden von den Salzen der Säure folgende dargestellt:

Das Kalisalz: von Cleve mit $^1/_2$ Mol. H_2O be-

schrieben, wurde in zwei verschiedenen Formen erhalten. Neutralisiert man nämlich eine heisse concentrierte Lösung der Nitrosäure mit einer concentrierten Lösung von kohlensaurem Kali, so erstarrt die Flüssigkeit beim Erkalten zu einem Brei feiner, glänzender, wasserfreier Blättchen, während eine nicht zu concentrierte Lösung des Kalisalzes beim Stehen grosse, glänzende Tafeln eines mit 1 Molec. H_2O krystallisierenden Salzes abscheidet.

$0{,}_{1210}$ gr verloren bei 100° $0{,}_{0217}$ gr H_2O.

$0{,}_{3106}$ gr wasserfreies Salz hinterliessen $0{,}_{0923}$ gr K_2SO_4.

Berechnet für: $C_{10}H_6NO_2SO_3K+H_2O=309$; Gefunden:

H_2O = $5{,}_{83}$% $5{,}_{86}$%

Berechnet für: $C_{10}H_6NO_2SO_3K=291$; Gefunden:

K = $13{,}_{41}$% $13{,}_{32}$%

Das Salz löst sich in weniger als 4 Teilen kochenden Wassers auf, 1 Teil Salz braucht 25 Teile Wasser von 17° C. zur Lösung. In absol. Alcohol löst es sich in der Wärme im Verhältnis von 1,6:1000: in Methylalcohol in der Siedehitze wie 11,4:1000; in der Kälte ist es nur in Methylalcohol etwas löslich.

Das Kalksalz: krystallisiert aus Wasser in den von Cleve beschriebenen dünnen, flachen, perlmutterglänzenden Blättchen von hellgelber Farbe. Seine Löslichkeit bei 100° beträgt 75:1000; bei 16° löst ein Liter Wasser nur $3{,}_{4}$ gr auf. In absolutem Alcohol ist er in der Siedehitze im Verhältnis von 1000:$1{,}_{16}$ löslich.

I. $0{,}_{3065}$ gr lufttrocknes Salz gaben beim Abrauchen mit concentrierter Schwefelsäure $0{,}_{0718}$ gr $CaSO_4$.

II. $0{,}_{4112}$ gr luftrocknes Salz gaben $0{,}_{0966}$ gr $CaSO_4$.

III. $0{,}_{5057}$ gr luftrocknes Salz verloren bei 125° $0{,}_{0140}$ gr $=2{,}_{77}$% gr H_2O und bei 250° noch $0{,}_{0165}$ gr = $6{,}_{03}$% H_2O und hinterliessen $0{,}_{1176}$ gr $CaSO_4$.

Berechnet für: $(C_{10}H_6NO_2SO_3)_2Ca+2H_2O=580$; Gefd.:

		I.	II.	III.
Ca =	$6{,}_{90}$%	$6{,}_{81}$%	$6{,}_{89}$%	$6{,}_{91}$%
$1H_2O$ =	$3{,}_{10}$%	—	—	$2{,}_{77}$%
$2H_2O$ =	$6{,}_{21}$%	—	—	$6{,}_{03}$%

Da das Kalksalz der 1—8 Nitronaphtalinsulfosäure in kaltem Wasser sehr leicht und auch in heissem absoluten Alcohol löslich ist, ermöglicht dieses verschiedene Verhalten der Kalksalze eine bequeme und scharfe Trennung der entsprechenden Nitrosäuren.

1-Nitronaphtalin-5-sulfosäurechlorid:

scheidet sich aus dem zur Extraction des rohen Nitroproduktes dienenden Schwefelkohlenstoff in harten Krusten, die aus prismatischen Krystallen bestehen, aus und wird aus dem doppelten Gewicht Chloroform umkrystallisiert. Man erhält es in grossen gelben Krystallen vom Schmelzpunkt 113°; es ist schwer löslich in Aether, woraus es in glitzernden Prismen erhalten wird, unlöslich in Petrolaether, leicht löslich in Benzol, Chloroform und heissem Eisessig; aus letzterem krystallisiert es in langen weissen Nadeln.

$0{,}_{2896}$ gr gaben $0{,}_{1537}$ gr AgCl.

Berechnet für: $C_{10}H_6NO_2SO_2.Cl = 271{,}_{37}$: $13{,}_{03}\%$ Cl. Gefunden: $13{,}_{13}\%$.

Durch Erwärmen des Chlorids mit überschüssigem alcoholischen Ammoniak erhält man das:

1-Nitronaphtalin-5-sulfosäureamid,

welches aus Alcohol in gelben, flachen Prismen vom Schmelzpunkt 229° krystallisiert.

Das Chlorid reagiert in alcoholischen Lösungen auch sehr energisch mit Natriumalcoholaten, man erhält so die:

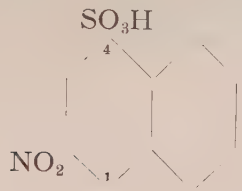
Aethylester: aus Chloroform-Petrolaether in schmalen, gelblichen Nadeln, die zu Büscheln vereinigt sind, Schmelzpunkt 102° (Cleve).

Methylester: von Cleve noch nicht dargestellt, krystallisiert aus Chloroform in breiten Prismen vom Schmelzpunkt $117{,}_5°$.

$0{,}_{3889}$ gr gaben, mit Aetznatron u. Salpeter geschmolzen und mit Chlorbaryum gefällt $0{,}_{3345}$ gr $BaSO_4$.

Berechnet für: $C_{10}H_6NO_2SO_3CH_3$=267; Gefunden:
S = 11,98% 11,82%.

3. 1-Nitronaphtalin-4-sulfosäure.



Bei der Nitrierung von α-Naphtalinsulfosäurechlorid konnte ein dem Cleve'schen 1—4 Chlorid entsprechender Körper nicht isoliert werden. Dagegen gelang es, bei einer Darstellung, wenn auch nur in geringer Menge das Chlorid einer Dinitronaphtalinsulfosäure zu gewinnen, welches sich aus dem zur Extraction dienenden Schwefelkohlenstoff in Büscheln grosser, glänzender, durchsichtiger Prismen ausscheidet, die von dem 1—5 Chlorid durch Auslesen getrennt werden. Aus Chloroform unter Zusatz von etwas Petrolaether erhält man den Körper in grossen, glänzenden Krystallen, die sich bei raschem Erhitzen bei 117° zersetzen, ohne sich vorher zu verändern; bei längerem Erhitzen auf 90° sich aber auch schon in ein dunkelbraunes Harz verwandeln. Schwefel und Chlor wurden in diesem Körper durch Schmelzen mit Aetznatron und etwas Salpeter bestimmt.

0,3102 gr gaben 0,1388 gr AgCl und 0,2309 gr $BaSO_4$.

Berechnet für: $C_{10}H_5(NO_2)_2SO_2Cl$=316,37; Gefunden:
Cl = 11,18% 11,07%
S = 10,11% 10,22%.

Dass in diesem Chlorid ein 1—4 Derivat vorliegt, geht mit grosser Wahrscheinlichkeit daraus hervor, dass 1—8 und 1—5 Chlorid unter den bei der Nitrierung angegebenen Bedingungen sich nicht höher nitrieren, sondern,

wie besondere Versuche gezeigt haben, vollkommen unverändert bleiben.

B β-Sulfosäuren des α-Nitronaphtalins.

4. 1-Nitronaphtalin-6-sulfosäure.

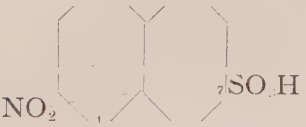
Die freie 1 – 6 Nitronaphtalinsulfosäure-β-Säure von Cleve – wird durch Aufschliessen des Chlorids mit der dreifachen Menge Wasser bei 130° erhalten. Die Säure ist, wie die 1 – 8 Nitrosäure, sehr leicht löslich, auch bei Gegenwart von concentrierter Salzsäure und mässig concentrierter Schwefelsäure und krystallisiert nicht gut. Sehr bequem lässt sich dagegen das schwer lösliche, gut krystallisierende Ammoniaksalz rein erhalten. 70 gr der durch Aufschliessen des Chlorids mit Wasser und Eindampfen bis zur Trockne erhaltenen Rohsäure wurden in gleichem Gewicht Wasser aufgelöst, mit concentriertem Ammoniak neutralisiert und zur Krystallisation gestellt. Das nach 24 Stunden auskrystallisierte Salz wurde abgesaugt — sein Gewicht betrug 28 gr und aus dem doppelten Gewicht Wasser umkristallisiert. Die Ausbeute an reinem Ammoniaksalz betrug 24 gr. Es krystallisiert in grossen, citronengelben, glänzenden rhombischen Blättern, die sich in der Kälte in 13 Teilen Wasser lösen, sich beim Erhitzen auf 180° nicht verändern und in Methyl- und Aethylalcohol, sowie in Aceton fast unlöslich sind.

0,3388 gr lufttrocknes Salz gaben 30,5 ccm feuchten Stickstoff bei 17,3° C. und 756,5 mm Barometerstand.

Berechnet für: $C_{10}H_6NO_2SO_3.NH_4 = 270$; Gefunden:
N = $10{,}37\%$ $10{,}52\%$.

Über die Baryt-, Kalisalze — bei letzterem ergab eine Löslichkeitsbestimmung, dass 100 Theile Wasser von 20° $3{,}5$ Teile Salz auflösen — sowie Chlorid und Amid können wir Cleve's Angaben nur bestätigen, betonen jedoch, dass das Barytsalz sich zur Reindarstellung der Säure und zur Trennung von den Isomeren nicht eignet.

5. 1-Nitronaphtalin-7-sulfosäure.



Man gewinnt die 1—7 Nitronaphtalinsulfosäure -9-Säure von Cleve — durch Erhitzen ihres in Schwefelkohlenstoff fast unlöslichen Chlorids mit der dreifachen Menge Wasser auf 130°, wobei sehr schnell Verseifung erfolgt. Durch Eindampfen der gelben Lösung erhält man die Nitrosäure in langen, leicht löslichen gelben Nadeln, die ganz unlöslich in concentrierter Salzsäure sind und aus wässeriger Lösung durch Vermischen mit dem halben Volumen concentrierter Schwefelsäure in glänzenden gelben Nadeln oder Prismen gefällt werden.

Durch Neutralisation der Säure mit Ammoniak wurde das in Wasser sehr leicht lösliche: Ammoniaksalz dargestellt, welches beim Verdunsten der wässerigen Lösung im flachen Gefäss in grossen, topasgelben, rhombischen Tafeln erhalten wurde, die sich vollkommen in einer Richtung spalten lassen. Das Salz ist wasserfrei und verändert sich nicht beim Erhitzen auf 175°.

$0{,}2977$ gr gaben 27 ccm feuchten Stickstoff bei $24{,}8°$ C. und $759{,}7$ mm Barometerstand.

Berechnet für: $C_{10}H_6NO_2SO_3.NH_4$=270; Gefunden:
N = 10,37% 10,35%.

Das Salz ist in absolutem Alcohol in der Hitze etwas löslich und scheidet sich beim Erkalten in farblosen, fettig anzufühlenden Krystallen ab, in Methylalcohol ist es schon in der Kälte, sehr leicht in der Wärme löslich, leicht auch in warmem Aceton.

VI. Amidonaphtalinsulfosäuren.

A. α-Sulfosäuren des α-Naphtylamins.

Für die im Vorhergehenden beschriebenen Nitrosäuren Methoden auszuarbeiten, nach denen sich dieselben mit guten Ausbeuten reduzieren liessen, war bei einigen mit ziemlichen Schwierigkeiten verbunden. Bei der Untersuchung der Amidosäuren zeigte es sich, dass einige davon in der Litteratur nicht ganz richtig beschrieben sind; für zwei Säuren, die als wasserfrei beschrieben sind, konnte nachgewiesen werden, dass sie wasserhaltig krystallisieren.

1. 1-Naphtylamin-8-sulfosäure (α-Naphtylamin-monosulfosäure S.)[1].

Verfasser stellte die Säure dar durch Reduction einer möglichst concentrierten Lösung der reinen Nitrosäure mit Eisenpulver und Eisessig. Letztere beiden Materialien muss man allmälig unter gutem Umschütteln eintragen, da sonst die Reaction zu stürmisch wird. Zur Beendigung der Reaction erwärmt man dann noch einige Zeit auf dem Wasserbade, macht mit kohlensaurem Natron alkalisch und fällt mit Salzsäure. Man gewinnt die Säure in rötlichen Nadeln, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus

[1]) Litteratur: Schoellhopf. An. Comp. Buffalo, Deutsch. Reichs-Pat. 40571. Schultz, Ber. 20. 3162.
Erdmann, Annalen 247. 318ff.

kochendem Wasser — 1 gr Säure braucht 240 ccm Wasser von 100° zur Lösung — rein weiss erhalten wurden.

Die lufttrockne Säure verliert bei 100° nur Spuren vom Wasser. Erdmann, der die Säure genauer untersucht hat, auch ihre Salze beschrieben und ihre Konstitution nachgewiesen hat, hat daraus geschlossen, dass die Säure wasserfrei krystallisiere. Dies ist jedoch nicht der Fall; bei 130° verliert die Säure genau 1 Mol. Wasser. Dies konnte auch bei einem Originalpräparat von Dr. Erdmann, welches aus technischem Natronsalz gewonnen war, nachgewiesen werden.

I. $0{,}_{7504}$ gr lufttrockene Säure verloren bei 130°, $0{,}_{0554}$ gr

II. $0{,}_{6401}$ gr lufttrockene Säure (Originalpräparat von Dr. Erdmann) verloren bei 130° $0{,}_{0456}$ gr.

III. $0{,}_{1629}$ gr bei 130° getrocknete Säure gaben, $0{,}_{0643}$gr H_2O und $0{,}_{3205}$ gr CO_2.

IV. $0{,}_{2772}$ gr lufttrockene Säure (Präparat von Dr. Erdmann) gaben $0{,}_{1149}$ gr H_2O und $0{,}_{5112}$ gr CO_2.

Berechnet für: $C_{10}H_6NH_2SO_3H+H_2O=241$; Gefunden:

		I.	II.
H_2O	=	$7{,}_{47}\%$	$7{,}_{38}\%$ $7{,}_{12}\%$
			IV.
H	=	$4{,}_{56}\%$	$4{,}_{61}\%$
C	=	$49{,}_{79}\%$	$50{,}_{29}\%$.

Berechnet für: $C_{10}H_6NH_2SO_3H=223$. Gefunden:

			III.
H	=	$4{,}_{03}\%$	$4{,}_{39}\%$
C	=	$53{,}_{81}\%$	$53{,}_{65}\%$.

2. 1-Naphtylamin-5-sulfosäure (Laurent'sche Säure)[1].

Verfasser stellte diese Säure dar durch Reduction des schwer löslichen und bequem rein darzustellenden

[1]) Litteratur: Laurent: Compt. rend. 1849,$_{300}$; 1850,$_{538}$.
Schmidt u. Schaal: Ber. 7, 1369.
Cleve: Öfversigt. 1875, 9. 24.
Witt: Ber. 19, 581.
Erdmann: Annal. 247, 320 ff.

Kalksalzes der 1—5 Nitrosäure. Das dabei eingeschlagene Verfahren war kurz folgendes:

16 gr luftrockenes Kalksalz wurden mit 40 ccm concentrierter Salzsäure und 80 ccm Wasser etwas erwärmt und in die dünnflüssige Masse unter fortwährendem Umschütteln allmählig 17gr Zinkstaub eingetragen. Die Reaction erfolgt unter lebhafter Wärmeentwicklung und wird erst, nachdem aller Zinkstaub eingetragen, nach ungefähr 20 Minuten, durch Aufkochen zu Ende geführt. Es wurde mit 200 ccm Wasser verdünnt und nach dem Erkalten die in graulichen, aus feinen Nadeln bestehenden Flocken ausgefallene Säure abgesaugt. Zur Reinigung kann man die Säure nun entweder in kohlensaurem Natron lösen und mit Salzsäure ausfällen, wobei aber immer Oxydation eintritt, oder besser die rohe Säure aus Wasser krystallisieren. Im vorliegenden Falle wurde zweimal mit je 1500 ccm Wasser unter Zusatz von je 15 ccm reiner concentrierter Salzsäure ausgekocht und dadurch 8 gr einer analysenreinen, in silbergrauen, glänzenden, harten, rechteckigen Täfelchen krystallisierenden Säure erhalten. Die Ausbeute an reiner Säure betrug somit 65% der Theorie; aus den Mutterlaugen können jedoch durch Eindampfen noch beachtenswerte Mengen einer unreineren Säure erhalten werden. Bei der Reduction der freien Nitrosäure mit Eisenpulver und Essigsäure wurden ebenfalls befriedigende Resultate erhalten.

Die Amidosäure, welche Witt als wasserfrei beschreibt, enthält in lufttrockenem Zustande 1 Mol. Krystallwasser, welches sie weder beim Liegen an der Luft noch im Vacuum über Schwefelsäure, wohl aber bei 110° vollständig verliert.

I. $0{,}_{4795}$ gr lufttrockene Säure verloren bei 105° $0{,}_{0371}$gr.

II. $0{,}_{5399}$ gr lufttrockene Säure verloren bei zweitägigem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure nicht an Gewicht; bei 105° $0{,}_{0410}$ gr.

III. $0{,}_{2096}$ gr lufttrockene Säure gaben $0{,}_{0872}$ gr H_2O u. $0{,}_{3838}$ gr CO_2.

Berechnet für: $C_{10}H_6NH_2SO_3H+H_2O$:		Gefunden:	
		I.	II.
H_2O =	7,47%	7,71%	7,59%
		III.	
H =	4,56%	4,63%	
C =	49,79%	49,94%	

3. 1-Naphtylamin-4-sulfosäure (Naphthionsäure)[1].

B. β-Sulfosäuren des α-Naphtylamins.

4. 1-Naphtylamin-6-sulfosäure (Cleve's β-Säure)[2]

Obige Konstitution kommt zwei α-Napthylaminmonosulfosäuren zu: eine hat Cleve durch Reduction der entsprechenden Nitrosäure dargestellt, die andere hat Dr. Erdmann durch Sulfurierung von α-Naphtylamin mit rauchender Schwefelsäure in der Kälte gewonnen. Beide Säuren lassen sich in das Dichlornaphtalin 1—6 (Schmelzpunkt 48°) umwandeln und erwiesen sich bei näherer Untersuchung als identisch. Verfasser hat die 1-Nitronaphtalin-6-sulfosäure reduciert und von der Amidosäure die von Cleve dargestellten Salze analysiert: die Resultate stimmten nach Privatmitteilungen von Dr. Erdmann in den meisten Fällen mit

[1]) Litteratur: Piria: Annalen 78, 31 ff.
Schmidt u. Schaal: Ber. 7. 1368.
Cleve: Öfversigt 1876. 7. 39.
Noelting: Chem. Zeitg. 1888. 1212.
Nevile u. Winther: Ber. 13. 1948.
Witt: Ber. 19. 56. 578
Schultz: Steinkohlentheer. Bd. I. 514.
Erdmann: Ann. 247. 327. 337.
Bischoff Ber. 23. 1913 ff.

[2]) „ Cleve: Öfversigt 1876. 7. 54.
Palmaer: Öfversigt 1887. 7. 33 und
Ber. 21, 3260.

den von ihm erhaltenen Resultaten überein. Wo sich Differenzen fanden, erklärten diese sich dadurch, dass die Säure und ihre Salze je nach den Bedingungen in verschiedenen Krystallwasserverhältnissen krystallisieren, deren vollständige Untersuchung noch nicht durchgeführt ist. Gleichwohl steht auch jetzt schon die Identität beider Säuren ausser Zweifel. Cleve's β-Säure ist also auch ein Derivat des α-Naphtylamins.

Die Reduction der 1—6 Nitrosäure, welche man zweckmässig in kleinen Portionen mit dem Ammoniaksalz ausführt, liefert gute Ausbeute nach folgendem Verfahren:

5 gr fein gepulvertes Ammoniaksalz wurden in 30 ccm Wasser und 5 ccm Eisessig unter Erwärmen gelöst und zu einer mit Eis gekühlten Mischung von 7 gr Ferrum pulveratum und 10 ccm Wasser unter Umschwenken zugetropft. Zuletzt wurden noch 5 ccm Eisessig tropfweise zugegeben und dann eine Stunde bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Alsdann wurde 20 Minuten lang am Rückflusskühler gekocht, in einer Schale mit 9 gr trockener Soda alkalisch gemacht, abgesaugt, mit wenig Wasser nachgewaschen und mit 20 ccm concentrierter Salzsäure gefüllt. Schon in der Hitze scheidet sich die Amidosäure in glänzenden rhombischen Blättchen ab. Ausbeute: 4 gr.

Wie schon Cleve bemerkt hat, kann die Säure in zwei verschiedenen Formen auftreten, die sich durch Umkrystallisieren in einander überführen lassen. Nach den Versuchen des Verfassers erhält man, wenn man eine nicht zu concentrierte wässerige Lösung der Säure zur Krystallisation stellt, die Amidosäure in Form feiner, gelber, zu Büscheln vereinigter Nadeln, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten; fällt man dagegen eine nicht zu verdünnte Lösung der Säure in überschüssigem Alkali mit starken Mineralsäuren oder dampft man eine wässerige Lösung der Säure bis zur beginnenden Krystallabscheidung ein, so erhält man eine wasserfreie Säure in compakten, stark glänzenden, genau quadratischen Tafeln von topasgelber Farbe.

$0,_{3995}$ gr lufttrockner Säure (Nadeln) verloren bei 110^0—$0,_{0553}$ gr.

Berechnet für: $C_{10}H_6NH_2SO_3H+2H_2O=259$; Gefunden:
$13,_{90}{}^0/_0$ H_2O $13,_{85}{}^0/_0$ H_2O.

$0,_{2647}$ gr lufttrockner Säure (quadratische Tafeln) verloren bei 140^0 nicht an Gewicht und gaben $0,_{1015}$ gr H_2O und $0,_{5210}$ gr CO_2.

Berechnet für: $C_{10}H_6NH_2SO_3H=223$;		Gefunden:
H=	$4,_{03}{}^0/_0$	$4,_{27}{}^0/_0$
C=	$53,_{81}{}^0/_0$	$53,_{68}{}^0/_0$.

Diesen von den Konzentrationsverhältnissen abhängenden Dimorphismus hat Dr. Erdmann auch bei der Säure aus a-Naphtylamin beobachtet. Beide Säuren geben in wässeriger Lösung mit wenig Eisenchlorid eine prachtvolle kornblaue Färbung.

Die Löslichkeit der 1—6 Amidosäure wurde gewichtsanalytisch bestimmt wie:

1000: $17,_5$ bei 100^0 im Maximum;
1000: $7,_6$ bei 100^0 im Minimum;
1000: $2,_{56}$ bei 23^0.

Salze der 1—6 Amidosäure:

Die Salze der 1—6 Amidonaphtalinsulfosäure sind meist leicht löslich, krystallisieren gut und färben sich nur langsam an der Luft durch Oxydation violett.

Kalisalz: krystallisiert mit 1 Mol. Krystallwasser in leicht löslichen Blättchen. Zur Analyse wurde das Salz kurze Zeit zwischen Papier gepresst:

$0,_{4130}$ gr Salz verloren bei 110^0—$0,_{0262}$ gr und hinterliessen $0,_{1298}$ gr K_2SO_2.

Berechnet für; $C_{10}H_6NH_2SO_3K+H_2O=279$;		Gefunden:
H_2O=	$6,_{45}{}^0/_0$	$6,_{34}{}^0/_0$
K=	$13,_{98}{}^0/_0$	$14,_{09}{}^0/_0$.

Das Resultat der Analyse stimmt mit den Angaben Cleve's, sowie, nach Mitteilung von Dr. Erdmann, mit der Analyse des Salzes seiner Amidosäure überein.

Natronsalz: krystallisiert bei langsamem Verdunsten seiner wässerigen Lösung in mässiger Wärme in grossen, wohl ausgebildeten rhombischen Tafeln, die Cleve mit 4 Mol. Krystallwasser beschreibt, für die jedoch $4^1/_2$ Mol. H_2O nach der Analyse besser stimmen.

$0{,}3737$ gr zwischen Papier kurze Zeit gepresstes Salz verloren bei 115° $0{,}0831$ gr H_2O und hinterliessen $0{,}0816$ gr Na_2SO_4.

Berechnet für: $C_{10}H_6NH_2SO_3K+4^1/_2H_2O=326$; Gefunden:

$H_2O=$	$24{,}85\%$	$25{,}00\%$
$Na=$	$7{,}06\%$	$7{,}07\%$.

Kalksalz: wurde, übereinstimmend mit Cleve's Angaben, bei langsamem Verdunsten seiner wässerigen Lösung in stark glänzenden, schief rhombischen Tafeln mit 7 Mol. Krystallwasser erhalten. Das Salz ist sehr leicht löslich, und verwittert sehr rasch, selbst im verschlossenen Gefäss wurden die Krystalle nach zweitägigem Liegen trübe.

$0{,}3110$ gr zwischen Papier getrocknetes Salz verloren bei 110°—$0{,}0650$ gr und hinterliessen $0{,}0660$ gr $CaSO_4$.

Berechnet für: $(C_{10}H_6NH_2SO_3)_2Ca+7H_2O=610$; Gef.:

$H_2O=$	$20{,}65\%$	$20{,}90\%$
$Ca=$	$6{,}56\%$	$6{,}24\%$.

Kocht man die wässerige Lösung des Kalksalzes über freier Flamme ein, so scheidet sich ein in Nadeln krystallisierendes, wahrscheinlich wasserärmeres Salz ab, welches jedoch nicht näher untersucht wurde.

Das Kalksalz der von Dr. Erdmann dargestellten Säure krystallisiert mit 2 Mol. H_2O in feinen Rhomben und ist vollständig unlöslich in Methylacohol. Eine Probe der freien Säure, die uns Dr. Erdmann zur Verfügung gestellt hatte, wurde durch Kochen mit Calciumcarbonat in das Kalksalz verwandelt, welches nach dem Trocknen zwischen Papier analysiert wurde.

$0{,}3958$ gr Salz verloren bei 110°—$0{,}0260$ gr, veränderten sich nicht bei 170° und hinterliessen $0{,}1035$ gr $CaSO_4$.

Berechnet für: $(C_{10}H_6NH_2SO_3)_2Ca+2H_2O=520$; Gef.:

$H_2O=$	$6,_{92}{}^0/_0$	$6,_{57}{}^0/_0$
$Ca=$	$7,_{69}{}^0/_0$	$7,_{69}{}^0/_0$.

Barytsalz: krystallisiert in ziemlich schwer löslichen, platten, gelben, glänzenden Nadeln, die zur Analyse zwischen Papier getrocknet wurden.

$0,_{4546}$ gr Salz verloren bei $110^0 - 0,_{0085}$ gr $= 1,_{87}{}^0/_0$, bei 145 noch $0,_{0060}$ gr $= 1,_{32}{}^0/_0$ und hinterliessen $0,_{1746}$ gr $BaSO_4$.

Berechnet für: $(C_{10}H_6NH_2SO_3)_2Ba+H_2O$: Gefunden;

$^1/_2H_2O=$	$1,_{50}{}^0/_0$	$1,_{87}{}^0/_0$
$1H_2O=$	$3,_{01}{}^0/_0$	$3,_{19}{}^0/_0$
$Ba=$	$22,_{88}{}^0/_0$	$22,_{57}{}^{00}/_0$.

Die Analyse stimmt mit Cleve's Angabe überein.

Zinksalz: krystallisiert aus Wasser in gut ausgebildeten, leicht löslichen, rhombischen Tafeln, die zur Analyse zwischen Papier getrocknet werden:

$0,_{4196}$ gr verloren bei 115^0 $0,_{1254}$ gr und hinterliessen, mit Schwefelsäure und Salpetersäure abgeraucht, $0,_{0923}$ gr $ZnSO_4$.

Berechnet für: $(C_{10}H_6NH_2SO_3)_2Zn+12H_2O=725$. Gef.:

$H_2O=$	$29,_{80}{}^0/_0$	$29,_{88}{}^0/_0$
$Zn=$	$8,_{97}{}^0/_0$	$8,_{88}{}^0/_{00}$.

Zu derselben Formel ist Dr. Erdmann für das Zinksalz seiner Säure gelangt; Cleve hat dieses Salz nicht untersucht.

Magnesiumsalz: krystallisiert aus Wasser in wohl ausgebildeten, glänzenden, hellbraunen Rhomben, die von Cleve mit 10 Mol. Krystallwasser beschrieben werden. Durch Elementaranalyse wurde gefunden, dass das Salz 12 Mol. H_2O enthält, von denen es jedoch ein halbes erst oberhalb 150^0 unter Zusetzung verliert.

I. $0,_{1451}$ gr lufttroknes Salz verloren bei $105^0 - 0,_{1255}$ gr $= 28,_{19}{}^0/_0$ H_2O ($10^1/_2$ Mol.); bei 150^0 noch $0,_{0190}$ gr $= 30,_{21}{}^0/_0$ H_2O ($11^1/_2$ Mol.) und hinterliessen $0,_{0784}$ gr $MgSO_4$.

II. $0,_{2864}$ gr lufttrocknes Salz gaben $0,_{1552}$ gr H_2O und $0,_{3669}$ gr CO_2.

Berechnet für: $(C_{10}H_6NH_2SO_3)_2Mg+12H_2O=684$: Gef.:

$10^1/_2$	$H_2O=$	$27,_{64}\%$	$28,_{19}\%$
$11^1/_2$	$H_2O=$	$30,_{26}\%$	$30,_{21}\%$
12	$H^2O=$	$31,_{58}\%$	
	$H=$	$5,_{85}\%$	$6,_{03}\%$
	$C=$	$35,_{09}\%$	$34,_{93}\%$
	$Mg=$	$3,_{51}\%$	$3,_{52}\%$.

Genau dieselben Resultate gab die Analysn des Magnesiumsalzes von Dr. Erdmann's Naphtylaminsulfosäure, welches aus Wasser in hellgelben, gut ausgebildeten Rhomboedern krystallisierte:

$0,_{5312}$ gr zwischen Papier getrocknetes Salz verloren im Exsiccator über Schwefelsäure $0,_{0448}$ gr$=15,_{96}\%$ H^2O; bei 150^0 noch $0,_{0766}$ gr, im ganzen $30,^{380}\%$ H_2O; beim Abrauchen mit concentrierter Schwefelsäure hinterblieben $0,_{0918}$ gr $MgSO_4$.

$0,_{3231}$ gr desselben Präparates gaben $0,_{1735}$ gr H_2O und $0,_{4164}$ gr CO_2.

Gefunden: $30,_{38}\%$ H_2O;
$6,_{00}\%$ H;
$35,_{15}\%$ C;
$3,_{46}\%$ Mg.

Cadmiumsalz: wurde je nach der Darstellungsweise in zwei verschiedenen Formen gewonnen, welche beide ziemlich schwer löslich, noch schwerer als das Barytsalz, sind. Giebt man zu einer wässerigen Lösung eines Salzes der 1—6 Amidosäure die zur Überführung in das Cadmiumsalz berechnete Menge Cadmiumsulfat, ebenfalls in kaltem Wasser gelöst, so scheidet sich nach kurzem Stehen oder beim Reiben mit einem Glasstab ein in kleinen Rhomben mit 6 Molec. Krystallwasser krystallisierendes Cadmiumsalz aus. Löst man nun dieses wasserhaltige Salz in warmem Wasser auf und dampft bis zur beginnenden Krystallisation ein, so erhält man beim Erkalten eine

reichliche Menge eines in feinen, zu Büscheln vereinigten Nadeln krystallisierenden wasserfreien Salzes. Die Cadmiumbestimmungen wurden durch Ausfällen mit kohlensaurem Ammoniak in der Siedehitze, Wegkochen des überschüssigen Ammoniaks und Überführung des Carbonats in das bei schwacher Rotglut sehr beständige Sulfat gemacht.

I. $0,_{5159}$ gr wasserhaltiges Salz (Rhomben) verloren bei 115°—$0,_{0802}$ gr, veränderten sich nicht bei 170° und gaben $0,_{1623}$ gr $CdSO_4$.

Berechnet für: $(C_{10}H_6NH_2SO_3)_2Cd+6H_2O=664$:		Gef.:
$H_2O=$	$16,_{27}\%$	$15,_{54}\%$
$Cd=$	$16,_{87}\%$	$16,_{93}\%$.

II. $0,_{4057}$ gr des in Nadeln krystallisierenden Salzes verloren bei 110° nicht an Gewicht, veränderten sich nicht bei 170° und gaben $0,_{1482}$ gr $CdSO_4$.

Berechnet für: $(C_{10}H_6NH_2SO_3)_2Cd=556$:	Gefunden:
$Cd=$ $20,_{14}\%$	$19,_{67}\%$.

Die aus Naphtylamin dargestellte Säure liefert ebenfalls zwei Cadmiumsalze, die jedoch in ihrem Wassergehalt von den beschriebenen Salzen der β-Amidosäure abweichen. Fällt man die Lösung eines Salzes dieser Säure mit Cadmiumsulfat in der Kälte, so erhält man ein in kleinen Rhomben krystallisierendes dem wasserhaltigen β-amidosauren Cadmium im Aussehen ganz gleiches Salz mit 4 Mol. H_2O, während aus einer heissen concentrierten Lösung ein in Nadeln krystallisierendes Salz mit 8 H_2O erhalten wird (Erdmann).

$0,_{5780}$ gr lufttrocknes Salz (in Nadeln krystallisiert) verloren bei 115° – $0,_{1183}$ gr und gaben $0,_{1723}$ $CdSO_4$.

Berechnet für: $(C_{10}H_6NH_2SO_3)_2Cd+8H_2O=700$:		Gef.:
$H_2O=$	$20,_{57}\%$	$20,_{46}\%$
$Cd=$	$16,_{00}\%$	$16,_{04}\%$.

5. 1-Naphtylamin -7-sulfosäure.
(Cleve's 9-Säure[1]).

Die Darstellung dieser Säure bietet besondere Schwierigkeiten. Die Reduction der 1—7 Nitrosäure wurde unter den verschiedensten Bedingungen versucht, anfangs jedoch mit wenig befriedigenden Resultaten. Mit den besten Ausbeuten arbeitet man nach folgendem Verfahren:

7 gr reine Nitrosäure (durch Aufschliessen des Chlorids mit der dreifachen Menge Wasser und Eindampfen gewonnen) wurden in 20 ccm Wasser gelöst und aus einem Tropftrichter zu einer Mischung von 10 gr Eisenpulver mit 40 ccm Wasser zugetropft. Die Mischung wurde dann abgekühlt und noch 14 ccm Eisessig zugetropft. Nach mehrstündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde kurze Zeit am Rückflusskühler gekocht und dann in einer Schale mit kohlensaurem Natron unter fortwährendem Kochen alkalisch gemacht. Die alkalische Lösung wurde schnell abgesaugt, der Rückstand von Eisenoxyduloxyd zweimal mit wenig Wasser gewaschen und die vereinigten Filtrate mit concentrierter Salzsäure gefällt. Die Säure scheidet sich mit 1 Mol. Krystallwasser in platten, dünnen Nadeln aus, welche auf dem Filter eine silberglänzende Masse bilden. Ausbeute ca. 65% der theoretischen.

Gewichtsanalytisch wurde die Löslichkeit der 9-Amidosäure bestimmt wie:

1000: $8_{,89}$ bei 100° im Minimum;
1000: $30_{,18}$ bei 100° im Maximum;
1000: $4_{,64}$ bei 25°.

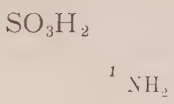
6. 1-Naphtylamin -2-sulfosäure

entsteht nach einem Patent von Landshoff und Meyer[2] durch Erhitzen naphthionsaurer Alkalisalze in einem Kohlen-

[1]) Litteratur:
Cleve: Öfversigt 1878, 2. 31 ff. —
do. 1888, 5. 274 ff. —
Palmaer: Öfversigt 1887, 10. 733 ff. —

[2]) Chem. Fabrik Grünau D. R. Pat. 56563.

säurestrome auf 200—250°. Die Säure ist von Cleve[1]) genau beschrieben worden; sie bildet glänzende wasserfreie Nadeln oder Rhomben. Sie ist leichter löslich als alle anderen isomeren α-Naphtylaminmonosulfosäuren; sie löst sich in 34 Teilen kochenden und 225 Teilen kalten Wassers. Auch ihre Salze hat Cleve beschrieben, und durch Behandlung des Kalisalzes der entsprechenden Chlorsulfosäure das 1—2 Dichlornaphtalin vom Schmelzpunkt 34° dargestellt. Letzterer Umstand, sowie dass die Säure beim Erhitzen mit überschüssigem Kalk oder Mineralsäuren α-Naphtylamin abgespaltet, lässt für die Säure die Konstitutionsformel:



als höchst zutreffend erscheinen.

[1]) Berichte 24, 3472 ff. —

VII. Anhang.

I. 1-Nitrosonaphtalin -8-sulfosäure.
II. Verbindungen von Naphtalinsulfosäuren mit organischen Basen.

I. 1-Nitrosonaphtalin -8-sulfosäure:

Aus den Chloriden der Nitrosäuren hat Limprecht[1]) die entsprechenden Nitrosoverbindungen der aromatischen Sulfosäuren durch Einwirkung von neutralem schwefligsaurem Natron gewonnen. Die Reaction verläuft nach der Gleichung:

$$R\begin{cases}SO_2Cl\\NO_2\end{cases} + Na_2SO_3 + 2NaOH = R\begin{cases}SO_3Na\\NO\end{cases} + Na_2SO_4 + NaCl + H_2O.$$

Mit Bewilligung des Entdeckers wurde diese Reaction auch auf das neu dargestellte 1-Nitronaphtalin -8-sulfosäurechlorid angewendet. Die Darstellung der Nitrosoverbindungen geschah nach folgendem Verfahren:

5 gr fein zerriebenes 1—8 Chlorid wurden mit 20 ccm einer neutralen, 30%igen Kaliumsulfitlösung übergossen und 4 gr Kaliumbicarbonat zugesetzt. Beim Erwärmen auf 50° geht unter lebhafter Kohlensäureentwicklung das Chlorid in Lösung, das Gemisch färbt sich goldgelb und es scheidet sich ein in feinen Prismen krystallisierender

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 25. 1. 75.

Körper in ziemlicher Menge aus. Man erwärmt so lange auf 50°, bis eine Probe der Mischung sich in kaltem Wasser klar auflöst, d. h. bis alles Nitrosäurechlorid verschwunden ist, erwärmt noch ganz kurze Zeit auf 90° und kühlt dann sofort ab, da bei längerem Erhitzen sich die Flüssigkeit dunkel färbt. Man kann nun entweder durch Eindampfen der Flüssigkeit und mehrmaliges Extrahieren mit 95%igem Alcohol das Kalisalz der Nitrososulfosäure gewinnen, was jedoch mit sehr bedeutenden Verlusten verbunden ist, oder besser Verbindungen der Nitrososulfosäure mit organischen Basen darstellen. Letztere Verbindungen sind wie die der Nitrosulfosäuren, welche im II. Teile des Anhangs beschrieben sind, ausserordentlich schwer löslich in Wasser und mit guten Ausbeuten in reinem Zustande darstellbar.

Besonders schön ist die Para-Toluidinverbindung, zu deren Darstellung man eine warme, filtrierte Lösung der Nitrosoverbindung zu einer ebenfalls erwärmten Lösung der berechneten Menge p-Toluidin in überschüssiger verdünnter Essigsäure zugiebt; beim Erkalten scheidet sich das 1—8 nitrososulfosäure -p-Toluidin in hübschen, glänzenden Nadeln von hellgelber Farbe in analysenreinem Zustande ab. Die Anilinverbindung fällt unter denselben Umständen in rötlichen, zu Büscheln vereinigten starken Nadeln aus; die o-Tolidinverbindung fällt amorph in hellbraunen Flocken und ist nur sehr schwer in krystallischem Zustande (feine concentrisch gruppierte, gelbe Nadeln) zu erhalten.

Die p-Toluidinverbindung lässt sich aus Wasser unzersetzt umkrystallisieren, nur darf dabei nicht zu lange erwärmt werden, da sonst Zersetzung unter starker Dunkelfärbung stattfindet. Die Verbindung ist wasserfrei und wurde in lufttrockenem Zustand analysiert:

0,2742 gr Substanz gaben 0,1204 gr H_2O und 0,5942 gr CO_2.
0,3418 gr gaben 24,3 ccm feuchten Stickstoff bei 18° C. und 753,5 mm Barometerstand.

Berechnet für; $C_{10}H_6NOSO_3H.C_6H_4.CH_3.NH_2$=344: Gef.:

H=	4,65%	4,89%
C=	59,29%	59,09%
N=	8,14%	8,25%.

Aus der p-Toluidinverbindung wurde das

1—8 nitrososulfosaure Baryum

dargestellt. Es wurden 7 gr reine Para-Toluidinverbindung in eine siedende Lösung von 3,2 gr krystallisiertem Barythydrat in 150 ccm Wasser eingetragen, in der Hitze mit Kohlensäure der überschüssige Baryt ausgefällt, die Flüssigkeit zweimal mit dem halben Volumen Aether zur Entfernung des p-Toluidins ausgeschüttelt und auf freier Flamme möglichst weit eingedampft. Beim Verdunsten im Vacuum exstarrt die dunkelrotgelbe Lösung zu einer strahlig krystallinischen Masse, die zur Analyse auf Thon getrocknet wurde. Das Barytsalz erhält man so in kleinen, glänzenden Blättchen, die sehr leicht löslich in Wasser sind und nach dem Trocknen im Vacuum noch Krystallwasser enthalten.

0,4338 gr Substanz verloren bei 100° — 0,0656 gr H_2O und hinterliessen beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0,1414 gr $BaSO_4$.

Berechnet für: $(C_{10}H_6NOSO_3)_2Ba + 6H_2O$=717: Gef.:

H_2O=	15,06%	15,12%
Ba=	19,11%	19,16%.

1—8 nitrososulfosaures Kali:

krystallisiert beim Verdunsten der wässerigen Lösung in goldglänzenden sehr leicht löslichen Blättchen, die, wie das Barytsalz, nach dem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure noch Krystallwasser enthalten:

0,5805 gr verloren bei 100°—0,0655 gr H_2O.

0,2887 gr gaben 0,0855 gr H_2O und 0,4066 gr CO_2.

0,3819 gr exsiccatortrockne Substanz gaben 14,1 ccm Stickstoff bei 15,3° und 749 mm Barometerstand.

Berechnet für: $C_{10}H_6NOSO_3K+2H_2O=311$:		Gefunden:
$H_2O=$	$11{,}57\%$	$11{,}28\%$;
$H=$	$3{,}22\%$	$3{,}30\%$;
$C=$	$38{,}59\%$	$38{,}40\%$;
$N=$	$4{,}51\%$	$4{,}39\%$.

Wie die von Limpricht beschriebenen Nitrososulfosäuren liefert auch die 1—8 Nitrosonaphtalinsulfosäure ein schwer lösliches Silbersalz, welches man auf Zusatz von Silberlösung zur Lösung eines Salzes der Nitrososulfosäure in feinen Nadeln erhält, die sich, abweichend von den von Limpricht beschriebenen Silbersalzen, beim Stehen am Licht und beim Kochen mit Wasser unter Abscheidung von Silber zersetzen.

Destilliert man ein Salz der 1-8 Nitrososulfosäure nach Zusatz von 60%iger Schwefelsäure mit Wasserdampf, so geht ein anfangs öliger, bald aber zu feinen Nadeln erstarrender Körper über, der durch den Schmelzpunkt 57^0 als α-Nitronaphtalin erkannt wird.

Eine wässerige Lösung des Kalisalzes giebt mit:

$FeCl_3$: in der Kälte lehmfarbenen Niederschlag, der beim Kochen braun und harzig wird;

$KCr(SO_4)_2$: braunen Niederschlag, der sich beim Kochen in Flocken abscheidet;

$AlCl_3$: gallertartige Trübung;

$ZnCl_2$: Niederschlng, löslich beim Kochen, beim Erkalten fällt er wieder aus;

$CoSO_4$, $NiSO_4$: keine Fällung;

$HgCl_2$: in der Kälte Trübung, beim Kochen starke flockige Fällung.

Die Lösung des Kalisalzes in wenig reiner, concentrierter Schwefelsäure giebt auf Zusatz von Phenol eine schön blaue Färbung (Reaction von Liebermann auf Nitrosoverbindungen).

Sehr charakteristisch für 1—8 nitrososulfosaure Salze ist folgende Reaction:

Man löst ein Körnchen des betreffenden Salzes in Wasser, setzt etwas Zinkstaub und zwei Tropfen einer 30%igen Kaliumsulfitlösung zu und kocht, so erhält man nach dem Filtrieren eine klare, schwachgelbe Lösung. Giebt man zu dieser Lösung in der Kälte verdünnte Salzsäure, so wird die Flüssigkeit wasserhell und beim Erwärmen geht nach kurzer Zeit die Farbe durch Grün in ein prachtvolles Blau über. Beim Erkalten setzen sich blaue Flocken des Farbstoffes ab. Salze der 1—8 oder irgend einer anderen Nitronaphtalinsulfosäure geben diese Reaction nicht, nur mit dem Chlorid der 1 - 8 Nitrosäure erhält man dieselben Färbungen. Die Reaction ist ausserordentlich scharf und selbst bei ganz geringen Mengen noch deutlich wahrnehmbar.

II. Verbindungen der Naphtalinsulfosäuren mit organischen Basen.

Die ausserordentlich gut krystallisierenden Ammoniaksalze der β- und ϑ-Nitronaphtalinsulfosäuren regten zu dem Gedanken an, Salze dieser Säuren auch mit substituierten Ammoniaken, speziell mit aromatischen Basen darzustellen. Die in dieser Richtung angestellten Versuche ergaben das überraschende Resultat, dass Nitrosäuren, welche mit Metalloxyden nur ganz leicht lösliche und dadurch zur Abscheidung der Säuren wenig geeignete Salze liefern, mit aromatischen Basen schwer löslich und leicht rein darzustellende Verbindungen eingehen. Im weiteren Verfolg dieser Versuche wurde konstatiert, dass auch andere Naphtalinsulfosäuren, bei denen der Säurecharakter ein sehr starker ist, besonders also die beiden Naphtalinmonosulfosäuren, Disulfosäuren, Naphtolmono- und -disulfosäuren, solche mehr oder minder schwer lösliche Verbindungen liefern. Aus der beigefügten Übersicht der Säuren, mit denen in der angegebenen Richtung Versuche angestellt wurden, ist ersichtlich, dass manche technisch wichtige Sulfosäure, deren Reindarstellung mit erheblichen Schwierig-

keiten verbunden ist, sich nach dieser Methode leicht in einer für weitere Bearbeitung geeigneten Form abscheiden lässt.

Die salzartigen Verbindungen der Sulfosäuren des Naphtalins mit aromatischen Basen sind meist schwer lösliche, beständige, mit sehr wenigen Ausnahmen gut krystallisierende Körper. Zweiwertige Basen können, je nach den Versuchsbedingungen, ein oder zwei Molecüle einer einbasischen Naphtalinsulfosäure binden, beide Arten von Salzen sind beständig und lassen sich aus kochendem Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln ohne Veränderung umkrystallisieren. Analysirt und genau untersucht wurden folgende Verbindungen:

1–5 Nitronaphtalinsulfosaures Anilin:

wird durch Neutralisation der Nitrosäure mit der berechneten Menge Anilin — ein Überschuss an Base verhindert die Krystallisation — erhalten, und krystallisiert aus Wasser in farblosen, perlmutterglänzenden Blättern, die wasserfrei sind, sich beim Erhitzen auf 250° schwärzen und bei 265° sich zersetzen.

0,2954 gr lufttrocknes Salz gaben 21 ccm feuchten Stickstoff bei 24° C. und 754 mm Barometerstand.

Berechnet für: $C_{10}H_6NO_2SO_3H.C_6H_5.NH_2$=346: Gef.:

N= 8,09% 8,07%.

In derselben Weise dargestellt wurde das:

1–8 Nitronaphtalinsulfosaure Anilin:

ebenfalls sehr schwer löslich in Wasser und krystallisiert daraus in grossen hellbraunen, wasserfreien Blättern, die sich bei 218° schwärzen und bei 225° zersetzen.

0,4608 gr lufttrocknes Salz gaben 32,3 ccm feuchten Stickstoff bei 23° C. und 755,5 mm Barometerstand.

Berechnet für: $C_{16}H_{14}N_2O_5S$=346: Gefunden:

N= 8,09% 8,01%

1—6(β) Nitronaphtalinsulfosaures Anilin:

wurde durch Umsetzung von reinem Ammoniaksalz der β-Säure mit salzsaurem Anilin erhalten und krystallisiert

aus heissem Wasser in weissen, silberglänzenden Blättern, die auch in verdünnter überschüssiger Essigsäure ganz schwer löslich sind und sich beim Erhitzen auf 100° nicht verändern, sich bei 260° zersetzen.

0,2417 gr lufttrocknes Salz gaben 17,5 ccm feuchten Stickstoff bei 20,7° C. und 749,5 mm Barometerstand.

Berechnet für: $C_{16}H_{14}N_2O_5S$=346 Gefunden:

N= 8,09% 8,27%.

1—7 (ϑ) Nitronaphtalinsulfosaures Anilin:

krystallisiert bei langsamem Abkühlen der wässerigen Lösung in mehrere Centimeter langen, hellbraunen Nadeln, die Krystallwasser enthalten und sehr schnell verwittern, so dass eine richtige Wasserbestimmung nicht ausgeführt werden konnte. Zur Analyse wurde das Salz bei 100° getrocknet.

0,3966 gr wasserfreies Salz gaben 28 ccm feuchten Stickstoff bei 757,5 mm Barometerstand und 23,1° Celsius.

Berechnet für: $C_{16}H_{14}N_2O_5S$=346 Gefunden:

N= 8,09% 8,08%.

Die Verbindung ist unlöslich in Chloroform, leicht löslich in heissem Alcohol; durch Aether wird sie aus der alcoholischen Lösung in langen, feinen, farblosen Nadeln gefällt.

Verbindungen von β-Nitronaphtalinsulfosäure mit o-Tolidin.

Setzt man β-nitrosaures Ammoniak mit einer Lösung von o-Tolidin in verdünnter überschüssiger Essigsäure um, so erhält man, je nachdem der eine oder der andere Körper im Überschuss ist, eine Verbindung von 2 Molecülen Säure mit 1 Molecül Base oder von 1 Molecül Säure mit 1 Mol. Base. Beide Körper sind ganz beständig und lassen sich unverändert aus siedendem Wasser umkrystallisieren.

1. $C_{14}H_{16}N_2.2C_{10}H_7NO_2SO_3$ krystallisiert in glänzenden, hellgelben Blättchen, deren Löslichkeit im Wasser bestimmt wurde bei

$100^0 = 2{,}_{48} : 1000$;
$20^0 = 0{,}_{54} : 1000$.

I. $0{,}_{2462}$ gr Substanz gaben $0{,}_{0975}$ gr H_2O und $0{,}_{5152}$ gr CO_2.

II. $0{,}_{2504}$ gr gaben $17{,}_3$ ccm feuchten Stickstoff bei $22{,}_8{}^0$ C. und $759{,}_5$ mm Barometerstand.

III. $0{,}_{3403}$ gr (einmal aus Wasser umkrystallisiert) gaben 24 ccm feuchten Stickstoff bei $24{,}_8{}^0$ C. und 756 mm Barometerstand.

Berechnet für: $C_{14}H_{16}N_2.2C_{10}H_7NO_2SO_3$=718:		Gef.:	
H=	$4{,}_{18}{}^0/_0$	$4{,}_{41}{}^0/_0$	
C=	$56{,}_{53}{}^0/_0$	$57{,}_{07}{}^0/_0$	
		II.	III.
N=	$7{,}_{80}{}^0/_0$	$7{,}_{94}{}^0/_0$	$8{,}_{00}{}^0/_0$.

2. $C_{14}H_{16}N_2.C_{10}H_7NO_2SO_3$ krystallisiert aus Wasser oder $50^0/_0$igem Alcohol in goldglänzenden, rhombischen Blättern, die in absolutem Alcohol fast unlöslich sind. In Wasser löst sich das Salz

bei $100^0 = 2{,}_{23} : 1000$;
bei $21^0 = 0{,}_{31} : 1000$.

$0{,}_{2513}$ gr Substanz gaben $0{,}_{1151}$ gr H_2O und $0{,}_{5712}$ gr CO_2.
$0{,}_{2314}$ gr Substanz gaben $18{,}_3$ ccm feuchten Stickstoff bei $18{,}_6{}^0$ C. und $753{,}_8$ mm Barometerstand.

Berechnet für; $C_{14}H_{16}N_2.C_{10}H_7NO_2SO_3$=465:		Gef.:
H=	$4{,}_{95}{}^0/_0$	$5{,}_{11}{}^0/_0$
C=	$61{,}_{93}{}^0/_0$	$61{,}_{98}{}^0/_0$
N=	$9{,}_{03}{}^0/_0$	$9{,}_{16}{}^0/_0$.

Beim Erhitzen färbt sich das Salz 250^0 dunkel, zersetzt sich jedoch erst oberhalb 280^0.

Mit den im Folgenden genannten Sulfosäuren wurden nur Versuche im Kleinen angestellt:

1–6 Nitronaphtalinsulfosäure:

Eine kalt gesättigte Lösung des Ammoniaksalzes giebt mit essigsauren Lösungen von:

p-Phenylendiamin: sehr schwer lösliches, graues Salz, aus kochendem Wasser feine Blättchen.

o-Toluidin: eine anfangs ölige Fällung, die sich bald wieder auflöst und bei Überschuss von Ammoniaksalz in Büscheln feiner Nadeln krystallisiert, leicht löslich beim Erwärmen.

p-Toluidin: reichliche Fällung seidenglänzender, hellgelber Blättchen, in der Hitze leicht löslich.

Dimethylanilin: }
Diaethylanilin: } keine Fällung (leicht lösliche Salze?).

Phenylhydrazin: langsame Abscheidung langer, feiner, farbloser Prismen, leicht löslich beim Erwärmen.

β-Naphtylamin: starken amorphen Niederschlag, der sich beim Kochen auflöst und beim Erkalten in starken, gelben Rhomboedern krystallisiert.

α-Naphtylamin: in concentrierter Lösung ölige Fällung, die rasch undeutlich krystallinisch erstarrt, sich beim Kochen leicht auflöst und beim Erkalten in glänzenden Blättchen krystallisiert.

Benzidin: starke, weisse, undeutlich krystallinische Fällung, auch in überschüssiger kochender Essigsäure schwer löslich, krystallisiert bei langsamem Erkalten in grossen Blättern.

Xylidin K des Handels: ölige Fällung, die nach längerem Stehen oder beim Schütteln krystallinisch wird (lange, feine Prismen).

Cumidin: ölige Fällung, die sich anfangs wieder auflöst und schliesslich als dickes Öl ausfällt, das bald krystallinisch erstarrt. Beim Kochen leicht löslich, scheidet sich beim Erkalten in Drusen ziemlich starker Prismen ab.

1—7 Nitronaphtalinsulfosäure: eine concentrierte Lösung des Ammoniaksalzes giebt mit essigsauren Lösungen von:

p-Toluidin: reichliche krystallinische Fällung, aus heissem Wasser grosse Blätter.

Benzidin: starke amorphe Fällung, ziemlich leicht löslich in heissem Wasser, erstarrt beim Erkalten gallertartig.

o-Tolidin: in concentrierten Lösungen ölige Abscheidung,

die bald krystallinisch wird (feine wollige Nadeln). Leicht löslich in kochendem Wasser, scheidet sich beim Erkalten in langen dunkelgelben Nadeln ab.

1—8 Nitronaphtalinsulfosäure:

eine wässerige Lösung des Zinksalzes giebt mit essigsauren Lösung von:

p-Toluidin: nach längerem Stehen Abscheidung brauner, starker Prismen.

Benzidin: sofortige Fällung eines feinen, weissen Krystallpulvers, leicht löslich beim Erhitzen, scheidet sich beim Erkalten in glänzenden Blättchen ab.

o-Tolidin: rasch erstarrendes Öl, schwer löslich in heisser Essigsäure.

a-Naphtalinsulfosäure:

eine wässerige Lösung des Natronsalzes giebt mit essigsauren Lösungen von:

Anilin: auch nach längerem Stehen keine Fällung.

Benzidin: schon in der Kälte Fällung feiner Nadeln.

o-Tolidin: erst nach längerem Stehen eine Fällung, leicht löslich in heissem Wasser, beim Erkalten feine wollige Nadeln.

β-Naphtalinsulfosäure:

eine wässerige Lösung des Natronsalzes giebt mit essigsauren Lösungen von:

Anilin: in der Kälte reichliche krystallinische Fällung, aus kochendem Wasser feine Nadeln.

Benzidin: auch in kochendem Wasser schwer lösliche Fällung, fällt beim Erkalten in büschelig gruppierten Nadeln.

o-Tolidin: sofort reichliche Fällung feiner, zu Büscheln vereinigter Nadeln

Präparate der folgenden Säuren verdanken wir der Güte des Herrn Privatdocenten Dr. Erdmann, der sie uns aus seiner Privatsammlung zur Verfügung stellte.

α-Naphtalindisulfosäure[1]):

(2—7 oder 2—6 Säure) eine wässerige Lösung des Natronsalz giebt mit essigsauren Lösungen von:

Anilin: auch nach längerem Stehen keine Fällung.

Benzidin: schon in der Wärme starke Fällung feiner, glänzender Blättchen.

o-Tolidin: auch nach längerem Stehen keine Fällung.

β-Naphtalindisulfosäure[1]):

(2—6 oder 2—7 Säure) eine wässerige Lösung des Natronsalzes giebt mit essigsauren Lösungen von:

Anilin: in der Kälte Fällung warzenförmiger Krystalle.

Benzidin: starke Fällung, schwer löslich in kochendem Wasser, fällt beim Erkalten in federartigen Krystallen.

o-Tolidin: in der Kälte reichliche Fällung warzenähnlicher Krystalle.

α-Naphtylamin -δ-disulfosäure (Schoellkopf's Säure):

eine wässerige Lösung des Natronsalzes giebt mit essigsauren Lösungen von:

Anilin: keine Fällung.

Benzidin: sofort Fällung sehr schwer löslicher Krystalldrusen.

o-Tolidin: nach längerem Stehen Abscheidung feiner Nadeln.

β-Naphtylamin -γ-disulfosäure (G-Säure[2]):

eine wässerige Lösung des Natronsalzes giebt mit essigsauren Lösungen von:

Anilin: keine Fällung:

Benzidin: auch nach längerem Stehen keine Fällung.

o-Tolidin: starke Fällung feiner weisser Nadeln, schwer löslich in kochendem Wasser.

[1]) Ebert und Merz, Berichte 2, 592. —

[2]) Gewonnen aus den entsprechenden β-Naphtoldisulfosäuren (Siehe S. 54) durch Ammoniak.

β-Naphtylamin -α-disulfosäure (R-Säure [1]):

eine wässerige Lösung des Natronsalzes giebt mit essigsauren Lösungen von:

Anilin: nach längerem Stehen Abscheidung blättriger Krystalle.

Benzidin: sofort fein krystallinischen Niederschlag, fast unlöslich in kochendem Wasser.

o-Tolidin: allmählig Fällung feiner, glänzender Blättchen.

2-Naphtol -8-monosulfosäure
(Bayer's Naphtolsulfosäure)

eine wässerige Lösung des Natronsalzes, durch Fällung mit $BaCl_2$ vom beigemengten Glaubersalz befreit, giebt mit essigsauren Lösungen von:

Anilin: auch nach längerem Stehen keine Fällung.

Benzidin: krystallinische Fällung, aus heissem Wasser grosse, durchsichtige Blätter.

o-Tolidin: auch nach längerem Stehen keine Fällung.

2-Naphtol -6-sulfosäure (Schaeffer's β-Naphtolsulfosäure) eine wässerige Lösung des Natronsalzes giebt mit essigsauren Lösungen von:

Anilin: keine Fällung.

Benzidin: starke, klein krystallinische Fällung, auch in heissem Wasser nicht löslich.

o-Tolidin: starke, in heissem Wasser leicht lösliche Fällung, krystallisiert in dicken Tafeln.

1-Naphtol -6-sulfosäure [2]):

eine wässerige Lösung des Natronsalzes giebt mit essigsauren Lösungen von:

Anilin: keine Fällung.

Benzidin: langsam eine undeutlich krystallinische Fällung.

o-Tolidin: ganz unbedeutende, undeutlich kystallinisch Fällung.

[1]) conf. vorhergehende Säure!

[2]) Das Präparat war aus der unter VI. B. 4. behandelten Naphtylaminsulfosäure (aus α-Naphtylamin durch Sulfurieren erhalten) durch Diazotieren und Umkochen gewonnen.

β-Naphtoldisulfosäure G:

eine wässerige Lösung des Kalisalzes (Gelbsalz) giebt mit essigsauren Lösungen von:

Anilin: nach längerem Stehen Abscheidung durchsichtiger Tafeln.

Benzidin: langsame Fällung kompakter Blätter.

o-Tolidin: erst nach sehr langem Stehen Abscheidung feiner Nadeln.

β-Naphtoldisufosäure R[1]):

eine wässerige Lösung des Kalisalzes (Rotsalz) giebt mit essigsauren Lösungen von:

Anilin: langsame, aber sehr reichliche Fällung feiner Nadelbüschel.

Benzidin: schon in der Wärme starke Fällung, schwer löslich in kochendem Wasser, krystallisiert in moosartigen Gebilden.

o-Tolidin: schon in der Wärme starke Fällung, schwer löslich in kochendem Wasser, beim Erkalten in Büscheln feiner, seidenglänzender Nadeln krystallisierend.

---

[1]) Beim Sulfurieren von β-Naphtol mit 2—3 Teilen concentrierter Schwefelsäure bei 100—110° entstehen 2-Disulfosäuren, von denen die eine gelbe, die andere rote Azofarbstoffe liefert.

Vita.

Natus sum Carolus Süvern Halis Saxonum anno huius saeculi LXVIII die XXVII mensis Junii patre Ernesto, quem morte mihi ereptum doleo, matre Bertha e gente de Egidy, quam superstitem gaudeo. Fidem profiteor evangelicam. Primordiis litterarum imbutus puer novem annorum in gymnasium civitatis Halensis receptus sum. Maturitatis testimonio instructus vere anni LXXXVII primum quidem rerum forestagii studio incubui, quod quominus persequar mala sanitate prohibitus sum. Auctumno eiusdem anni adii universitatem Lipsiensem, ubi per duo semestria rerum naturalium, imprimis zoologica et botanica studia colui. Deinde Halis chemicis studiis me dedi.

Scholis interfui vv. ill. Lipsiis:

Fraisse, Heinze, Leuckart, Marshall, Pfeffer, Wislicenus;

Halis vv. ill.:

Baumert, Dorn, Döbner, B Erdmann, H. Erdmann, Kirchhoff, Knoblauch, Maercker, K Schmidt, Volhard.

Quos viros, optime de me meritos, gratissima semper persequar gratia.

Mit Freude ergreife ich die Gelegenheit, an dieser Stelle meinen hochverehrten Lehrern, den Herren Professoren Volhard und Döbner, unter deren Leitung es mir vergönnt war, Chemie zu studieren, meinen besten Dank für die Förderung meiner Studien auszusprechen.

In gleicher Weise ist es mir eine angenehme Pflicht, Herrn Privatdocent Dr. H. Erdmann, der mich zur Aufnahme vorliegender Arbeit veranlasst und bei ihrer Ausführung mit Rat und That unterstützt hat, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Thesen.

I.

Für die Salze der schweflichen Säure muss man neben der symmetrischen auch noch eine unsymmetrische Structurformel annehmen.

II.

Die Affinitätsgrösse einer Säure ist nicht ganz unabhängig von der Natur des Lösungsmittels.

III.

Bei der Verwesung stickstoffhaltiger organischer Stoffe entwickelt sich mit Beginn des Nitrificationsprocesses gasförmiger Stickstoff.